

(11)Publication number : 2001-272743

(43)Date of publication of application : 05.10.2001

(51)Int.Cl. G03C 1/498

(21)Application number : 2000-088456

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 28.03.2000

(72)Inventor : IGARI SHINJI

(54) HEAT DEVELOPABLE PHOTSENSITIVE MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a low fog heat developable photosensitive material excellent in photographic performance and having improved photo-image preservability.

SOLUTION: In the heat developable photosensitive material containing at least one photosensitive silver halide, a non-photosensitive organic silver salt, a reducing agent for silver ions and a binder on one face of the base, the proportion of silver iodide in the photosensitive silver halide is 0.1-10 mol% and the photosensitive material has a hexacyano-metallic complex of the formula  $[M(CN)_6]^{n-}$  (where M is Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Cr or Re and (n) is 3 or 4) in the top surfaces of grains of the photosensitive silver halide.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 20.09.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-272743

(P2001-272743A)

(43) 公開日 平成13年10月5日 (2001.10.5)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

G 0 3 C 1/498

識別記号

5 0 1

F I

G 0 3 C 1/498

ターマート\* (参考)

5 0 1 2 H 1 2 3

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 33 頁)

(21) 出願番号 特願2000-88456 (P2000-88456)

(22) 出願日 平成12年3月28日 (2000.3.28)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 猪狩 伸治

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真

フイルム株式会社足柄研究所内

(74) 代理人 100095843

弁理士 釜田 淳爾 (外2名)

Fターム (参考) 2H123 AB00 AB03 AB06 AB23 AB28

BC00 BC12 CB00 CB03

(54) 【発明の名称】 熱現像感光材料

(57) 【要約】

【課題】 低カブリで写真性能に優れ、光画像保存性が改善された熱現像感光材料を提供すること。

【解決手段】 支持体の一方面上に少なくとも1種類の感光性ハロゲン化銀、非感光性有機銀塩、銀イオンのための還元剤及びバインダーを含有する熱現像感光材料において、該感光性ハロゲン化銀の沃化銀比率が0.1～1.0mol%であり、該感光性ハロゲン化銀の粒子の最表面に一般式 (I) で表される六シアノ金属錯体を有することを特徴とする熱現像感光材料。

一般式 (I)  $[M(CN)_6]^{n-}$

(ここで、MはFe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, CrまたはReを表し、nは3または4を表す。)

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体の一方面上に少なくとも1種類の感光性ハロゲン化銀、非感光性有機銀塩、銀イオンのための還元剤及びバインダーを含有する熱現像感光材料において、該感光性ハロゲン化銀の沃化銀比率が0.1～10mol%であり、該感光性ハロゲン化銀の粒子の最表面に一般式(I)で表される六シアノ金属錯体を有することを特徴とする熱現像感光材料。

一般式(I)  $[M(CN)_6]^{n-}$

(ここで、MはFe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, CrまたはReを表し、nは3または4を表す。)

【請求項2】 前記感光性ハロゲン化銀の粒子内部に、周期律表第3族～第14族元素の金属を含む配位金属錯体もしくは金属イオンを含有することを特徴とする請求項1の熱現像感光材料。

【請求項3】 前記ハロゲン化銀の粒子内部に含まれる配位金属錯体がイリジウム錯体であることを特徴とする請求項2の熱現像感光材料。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は熱現像感光材料に関する。より詳細には、本発明はカブリが少なく、画像形成後の画像保存性が良好な熱現像感光材料に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、医療診断分野において環境保全、省スペースの観点から処理廃液の減量が強く望まれている。そこで、レーザー・イメージセッターまたはレーザー・イメージャーにより効率的に露光させることができ、高解像度および鮮鋭さを有する鮮明な黒色画像を形成することができる医療診断用および写真技術用途の感光性熱現像写真材料に関する技術が必要とされている。これら光感光性熱現像写真材料では、溶液系処理化学薬品の使用をなくし、より簡単に環境を損なわない熱現像処理システムを顧客に対して供給することができる。一般画像形成材料の分野でも同様の要求はあるが、医療用画像は微細な描写が要求されるため鮮鋭性、粒状性に優れる高画質が必要であるうえ、診断のし易さの観点から冷黒調の画像が好まれる特徴がある。現在、インクジェットプリンター、電子写真など顔料、染料を利用した各種ハードコピーシステムが一般画像形成システムとして流通しているが、医療用画像の出力システムとしては満足できるものがない。

【0003】一方、有機銀塩を利用した熱画像形成システムが、例えば、米国特許3152904号明細書、同3457075号明細書の各明細書およびD. クロスタボーア(Klosterboer)著「熱によって処理される銀システム(Thermally Processed Silver Systems)」(イメージング・プロセス・アンド・マテリアルズ(Imaging Processes and Materials) Neblette 第8版、J. スタージ(Sturge)、V. ウォールワ

ース(Walworth)、A. シェップ(Shepp)編集、第9章、第279頁、1989年)に記載されている。特に、熱現像感光材料は、一般に、触媒活性量の光触媒(例、ハロゲン化銀)、還元剤、還元可能な銀塩(例、有機銀塩)、必要により銀の色調を制御する色調剤を、バインダーのマトリックス中に分散した画像形成層を有している。熱現像感光材料は、画像露光後、高温(例えば80℃以上)に加熱し、ハロゲン化銀あるいは還元可能な銀塩(酸化剤として機能する)と還元剤との間の酸化還元反応により、黒色の銀画像を形成する。酸化還元反応は、露光で発生したハロゲン化銀の潜像の触媒作用により促進される。そのため、黒色の銀画像は、露光領域に形成される。米国特許2910377号明細書、特公昭43-4924号公報をはじめとする多くの文献に開示されている。これら有機銀塩を利用した熱画像形成システムは医療用画像として満足される画質と色調を達成し得る。

【0004】この熱現像感光材料の感光素子には、ハロゲン化銀粒子が使われている。ハロゲン化銀粒子は、写真用ゼラチン中の適切な調製法を検討することにより0.01μm以上の粒子サイズを作ることができる。しかし、0.005μm～0.1μmの粒子サイズのハロゲン化銀微粒子は、時間が経つと小さい粒子が溶解し大きな粒子が成長するという物理熟成が起こり、粒子サイズが大きくなるなどハロゲン化銀粒子の安定性が悪い欠点があった。

【0005】ハロゲン化銀粒子を大きくしないための方法には、従来テトラアザイン類、メルカプトチアゾール類等の写真性能を安定化させる安定剤が用いられてきた。しかし、安定剤は粒子サイズを固定するほど添加すると、分光増感色素が粒子表面に吸着しなくなり、それを使った写真感光材料で所望の感度が得られなくなり、粒子サイズと写真性能とを両立させることは困難であった。このハロゲン化銀微粒子の粒子サイズを保持することができれば、乳剤の保存性が増すこと、ハロゲン化銀乳剤当たりの粒子数が増えるのでハロゲン化銀乳剤量を減らすことができる等の利点がある。従来の熱現像感光材料では、保存中または現像処理後の保存中に感光性ハロゲン化銀が還元剤や光により還元されるためカブリが高くなりやすい等の欠点があった。このことから、低カブリで光画像保存性が優れた技術が望まれている。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】そこで、本発明は、カブリが少なく、画像形成後の保存に対して光画像保存性が優れた熱現像感光材料を提供することを課題とした。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者は上記課題を解決するために鋭意検討を重ねた結果、ハロゲン化銀の沃化銀比率を特定の範囲内にとともに、ハロゲン化銀の粒子表面に六シアノ金属錯体を存在させることにより

優れた熱現像感光材料を提供しうることを見出し、本発明に到達した。すなわち本発明は、支持体の一方面上に少なくとも1種類の感光性ハロゲン化銀、非感光性有機銀塩、銀イオンのための還元剤及びバインダーを含有する熱現像感光材料において、該感光性ハロゲン化銀の沃化銀比率が0.1~10mol%であり、該感光性ハロゲン化銀の粒子の最表面に一般式(I)で表される六シアノ金属錯体を有することを特徴とする熱現像感光材料を提供する。

一般式(I)  $[M(CN)_n]^{m-}$

(ここで、MはFe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, CrまたはReを表し、nは3または4を表す。)

本発明の熱現像感光材料に用いる感光性ハロゲン化銀の粒子内部には、周期律表第3族~第14族元素の金属を含む配位金属錯体(特にイリジウム錯体)もしくは金属イオンが含まれていることが好ましい。なお、本明細書において「~」はその前後に記載される数値をそれぞれ最小値および最大値として包含する範囲を表す。

#### 【0008】

【発明の実施の形態】以下において、本発明の熱現像感光材料について詳細に説明する。本発明の熱現像感光材料は、支持体の一方面上に少なくとも1種類の感光性ハロゲン化銀、非感光性有機銀塩、銀イオンのための還元剤及びバインダーを含有する。本発明の特徴は、感光性ハロゲン化銀の沃化銀比率が0.1~10mol%であり、該感光性ハロゲン化銀の粒子の最表面に一般式

(I)で表される六シアノ金属錯体を有することにある。このような特徴を有する本発明の熱現像感光材料は、低カブリで写真性能に優れ、光画像保存性が改善されている。

【0009】まず、本発明で用いる下記一般式(I)で表される六シアノ金属錯体について説明する。

一般式(I)  $[M(CN)_n]^{m-}$

ここで、MはFe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, CrまたはReを表し、nは3または4を表す。Mは、FeまたはRuが好ましく、Feがさらに好ましい。以下に、一般式(I)で表される化合物の具体例を示すが、本発明で用いることができる化合物はこれらの具体例に限定されるものではない。

(I-1)  $[Fe(CN)_6]^{4-}$

(I-2)  $[Fe(CN)_5]^{3-}$

(I-3)  $[Ru(CN)_6]^{4-}$

(I-4)  $[Os(CN)_6]^{4-}$

(I-5)  $[Co(CN)_6]^{3-}$

(I-6)  $[Rh(CN)_6]^{3-}$

(I-7)  $[Ir(CN)_6]^{3-}$

(I-8)  $[Cr(CN)_6]^{3-}$

(I-9)  $[Re(CN)_6]^{3-}$

【0010】一般式(I)で表されるシアノ金属錯体は、水溶液中でイオンの形で存在するので対陽イオンは

重要ではない。その中で、水と混和しやすく、ハロゲン化銀乳剤の沈澱操作に適合しているナトリウムイオン、カリウムイオン、ルビジウムイオン、セシウムイオンおよびリチウムイオン等のアルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、以下に示す式(II)で表せるアルキルアンモニウムイオンを用いることが好ましい。

式(II)  $[R^1R^2R^3R^4N]^+$

式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ および $R^4$ は、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基等のアルキル基から任意に選んだ置換基を表す。そのなかで、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ および $R^4$ がすべて等しい置換基であるテトラメチルアンモニウムイオン、テトラエチルアンモニウムイオン、テトラプロピルアンモニウムイオンおよびテトラ(n-ブチル)アンモニウムイオンが好ましい。

【0011】一般式(I)で表されるシアノ金属錯体は、水の他に水と混和しうる適当な有機溶媒(例えば、アルコール類、エーテル類、グリコール類、ケトン類、エステル類、アミド類等)との混合溶媒やゼラチンと混和して添加することができる。一般式(I)で表されるシアノ金属錯体の添加量は、銀1モル当たり $1 \times 10^{-5}$ モル~ $1 \times 10^{-2}$ モルが好ましく、より好ましくは $1 \times 10^{-4}$ モル~ $1 \times 10^{-3}$ モルである。

【0012】一般式(I)で表されるシアノ金属錯体をハロゲン化銀粒子最表面に存在させる方法は特に制限されない。好ましい方法として、一般式(I)で表されるシアノ金属錯体を、粒子形成に使用する硝酸銀水溶液を添加終了した後、硫黄増感、セレン増感およびテルル増感のカルコゲン増感や金増感等の貴金属増感を行う化学増感工程の前までの仕込工程終了前、水洗工程中、分散工程中、または化学増感工程前に直接添加する方法を挙げることができる。ハロゲン化銀微粒子を成長させないためには、粒子形成後速やかに六シアノ金属錯体を添加することが好ましく、仕込工程終了前に添加することが好ましい。尚、六シアノ金属錯体の添加は、粒子形成をするために添加する硝酸銀の総量の96質量%を添加した後から開始してもよく、98質量%添加した後から開始するのがより好ましく、99質量%添加した後が特に好ましい。これら六シアノ金属錯体を、粒子形成の完了する直前の硝酸銀水溶液を添加した後に添加すると、ハロゲン化銀粒子最表面に吸着することが、本発明者の研究で明らかとなった。添加した六シアノ金属錯体のほとんどは、粒子表面の銀イオンと難溶性の塩を形成する。この六シアノ鉄(II)の銀塩はAgIよりも難溶性の塩であるため、微粒子による再溶解を防ぐことができ、粒子サイズが小さいハロゲン化銀微粒子を製造することが可能となった。

【0013】本発明で用いるハロゲン化銀乳剤は、平均粒子サイズが0.005 $\mu$ m~0.1 $\mu$ mのハロゲン化銀粒子(本明細書で本発明のハロゲン化銀微粒子ということあり)からなる写真用ハロゲン化銀乳剤である。こ

こでいう粒子サイズとは、ハロゲン化銀粒子が例えば立方体あるいは八面体のいわゆる正常晶である場合、その他のたとえば球状粒子、棒状粒子のいわゆる正常晶でない場合には、ハロゲン化銀粒子の体積と同等な球を考えたときの直径（球相当径）をいう。なお、ハロゲン化銀粒子が平板状粒子である場合には主表面の投影面積と同面積の円像に換算したときの直径（円相当径）をいう。本発明で平均粒子サイズは $0.008\mu\text{m}\sim 0.07\mu\text{m}$ が好ましく、 $0.010\mu\text{m}\sim 0.060\mu\text{m}$ がより好ましい。粒子サイズは電子顕微鏡にて確認することができる。

【0014】ハロゲン化銀粒子の形状としては立方体、八面体、平板状粒子、球状粒子、棒状粒子、ジャガイモ状粒子等を挙げることができるが、本発明においては特に立方体状粒子が好ましい。さらに、ハロゲン化銀粒子のコーナーが丸まった粒子も好ましく用いることができる。感光性ハロゲン化銀粒子の外表面の面指数（ミラー指数）については特に制限はないが、六シアノ金属イオンが銀イオンと相互作用しやすい〔100〕面の占める割合が高いことが望ましい。その割合としては50%以上が好ましく、65%以上がより好ましく、80%以上が更に好ましい。ミラー指数〔100〕面の比率は増感色素の吸着における〔111〕面と〔100〕面との吸着依存性を利用したT. Tani; J. Imaging Sci., 29, 165 (1985)に記載の方法により求めることができる。

【0015】本発明のハロゲン化銀粒子では粒子内ハロゲン組成分布が、均一であっても、段階的に変化したものでもよく、或いは連続的に変化したものでもよい。また、内部および／または表面に沃化銀含有率が高いコア／シェル構造を有するハロゲン化銀粒子も好ましく用いることができる。構造として好ましいものは2～5重構造であり、より好ましくは2～4重構造のコア／シェル粒子である。本発明で用いる乳剤の好ましい沃化銀含有量は、ハロゲン化銀量に対して0.1～10モル%である。より好ましくは0.3モル%～5モル%である。ハロゲン化銀粒子に沃化銀を導入する方法としては、粒子形成中に沃化アルカリ水溶液を添加する方法、微粒子沃化銀、微粒子沃臭化銀、微粒子沃塩化銀、微粒子沃塩臭化銀のうち少なくとも一つの微粒子を添加する方法、特

【0016】即ち、本発明においては感光性ハロゲン化銀粒子が下記一般式(III)で表される化合物の存在下で調製されることが好ましい。

一般式(III)  $R-I$

(ここで、Rは塩基および／または求核性試薬との反応により沃化物イオンを放出する有機酸残基を表す。)

沃化銀は臭化銀や塩化銀よりも難溶性であるので、ハロ

ゲン化銀微粒子の再溶解を防止でき、さらに粒子サイズが小さいハロゲン化銀微粒子を製造することが可能となる。

【0017】上記一般式(III)で表される沃化物イオン放出剤を用いる方法について説明する。式(III)のRの塩基および／または求核性試薬との反応により沃化物イオンを放出する有機酸残基は、例えば、炭素数1～30のアルキル基、炭素数2～30のアルケニル基、炭素数2～3のアルキニル基、炭素数6～30のアリール基、炭素数7～30のアラルキル基、炭素数4～30の複素環基、炭素数1～30のアシル基、カルバモイル基、炭素数2～30のアルキルまたはアリールオキシカルボニル基、炭素数1～30のアルキルまたはアリールスルホニル基、スルファモイル基が好ましい。Rとしては炭素数20以下の上記の基が好ましく、12以下の上記の基が特に好ましい。炭素数は溶解性、添加量の点で上記の範囲のものが好ましい。また、Rは置換されていることが好ましく、置換基が他の置換基でさらに置換されていてもよい。好ましい置換基としては、例えば、ハロゲン原子（例えば、弗素、塩素、臭素、沃素）、アルキル基（例えば、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、tert-ブチル、n-オクチル、シクロペンチル、シクロヘキシル）、アルケニル基（例えば、アリル、2-ブテニル、3-ペンテニル）、アルキニル基（例えば、プロパルギル、3-ペンチニル）、アラルキル基（例えば、ベンジル、フェネチル）、アリール基（例えばフェニル、ナフチル、4-メチルフェニル）、複素環基（例えば、ピリジル、フリル、イミダゾリル、ピペリジル、モルホルル）、アルコキシ基（例えば、メトキシ、エトキシ、ブトキシ）、アリールオキシ基（例えば、フェノキシ、ナフトキシ）、アミノ基（例えば、無置換アミノ、ジメチルアミノ、エチルアミノ、アニリノ）、アシルアミノ基（例えば、アセチルアミノ、ベンゾイルアミノ）、ウレイド基（例えば、無置換ウレイド、N-メチルウレイド、N-フェニルウレイド）、ウレタン基（例えば、メトキシカルボニルアミノ、フェノキシカルボニルアミノ）、スルホニルアミノ基（例えば、メチルスルホニルアミノ、フェニルスルホニルアミノ）、スルファモイル基（例えば、スルファモイル、N-メチルスルファモイル、N-フェニルスルファモイル）、カルバモイル基（例えば、カルバモイル、ジエチルカルバモイル、フェニルカルバモイル）、スルホニル基（例えば、メチルスルホニル、ベンゼンスルホニル）、スルフィニル基（例えば、メチルスルフィニル、フェニルスルフィニル）、アルキルオキシカルボニル基（例えば、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル）、アリールオキシカルボニル基（例えば、フェノキシカルボニル）、アシル基（例えば、アセチル、ベンゾイル、ホルミル、ピバロイル）、アシルオキシ基（例えば、アセトキシ、ベンゾイルオキシ）、リン酸アミド基

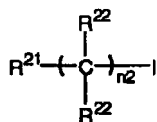
(例えば、N, N-ジエチルリン酸アミド)、アルキルチオ基(例えば、メチルチオ、エチルチオ)、アリールチオ基(例えば、フェニルチオ基)、シアノ基、スルホ基、カルボキシ基、ヒドロキシ基、ホスホノ基、ニトロ基である。Rのさらに好ましい置換基は、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、O、N又はSを少なくとも1個含有する5又は6員の複素環基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルアミノ基、スルファモイル基、カルバモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アリールオキシカルボニル基、アシル基、スルホ基、カルボキシ基、ヒドロキシ基及びニトロ基である。Rの特に好ましい置換基は、アルキレン基に置換する場合はヒドロキシ基、カルバモイル基、低級アルキルスルホニル基又はスルホ基(その塩を含む)であり、フェニレン基に置換する場合はスルホ基(その塩を含む)である。

【0018】式(III)の化合物は、好ましくは以下の式(IV)あるいは式(V)で表される化合物である。

【0019】

【化1】

式(IV)



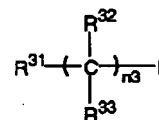
【0020】式(IV)中、 $R^{21}$ は電子求引基を表わし、 $R^{22}$ は水素原子あるいは置換可能な基を表わす。 $n_2$ は1~6の整数を表わし、 $n_2$ は1~3の整数であることが好ましく、1または2が特に好ましい。 $R^{21}$ で表わされる電子求引基は、好ましくはハメットの $\sigma_p$ または $\sigma_m$ または $\sigma_I$ の値が0より大きい有機基である。ハメットの $\sigma_p$ 値または $\sigma_m$ 値は「薬物の構造活性相関」(南江堂刊)96ページ(1979年)に、また $\sigma_I$ 値は同105ページに記載されており、この表に基づいて選ぶことができる。 $R^{21}$ として、好ましくは、例えば、ハロゲン原子(例えば、弗素、塩素、臭素等)、トリクロロメチル基、シアノ基、ホルミル基、カルボン酸基、スルホン酸基、カルバモイル基(例えば、無置換カルバモイル、ジエチルカルバモイル)、アシル基(例えば、アセチル基、ベンゾイル基)、オキシカルボニル基(例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基)、スルホニル基(例えば、メタンスルホニル基、ベンゼンスルホニル基等)、スルホニルオキシ基(例えば、メタンスルホニル基)、カルボニルオキシ基(例えば、アセトキシ基)、スルファモイル基(例えば、無置換スルファ

モイル基、ジメチルスルファモイル基)、複素環基(例えば、2-チエニル基、2-ベンゾオキサゾリル基、2-ベンゾチアゾリル基、1-メチル-2-ベンズイミダゾリル基、1-テトラゾリル基、2-キノリル基)が挙げられる。 $R^{21}$ の炭素含有基は、好ましくは1~20の炭素を含む。 $R^{22}$ で表わされる置換可能な基の例としてはRの置換基として列挙したものがそのままではまる。式(IV)の化合物に複数含まれる $R^{22}$ は半数以上が水素原子であることが好ましい。分子内に複数ある $R^{22}$ は同じであっても異なっても良い。 $R^{21}$ 、 $R^{22}$ はさらに置換されていても良く、好ましい置換基としてはRの置換基として列挙したものが挙げられる。また、 $R^{21}$ と $R^{22}$ 、あるいは2つ以上の $R^{22}$ が結合して3ないし6員環を形成していても良い。

【0021】

【化2】

式(V)



【0022】式(V)中、 $R^{31}$ は $R^{33}$ O-基、 $R^{33}$ S-基、 $(R^{33})_2N$ -基、 $(R^{33})_2P$ -基またはフェニルを表わし、 $R^{33}$ は水素原子、炭素数1~30のアルキル基、炭素数2~30のアルケニル基、炭素数2~3のアルキニル基、炭素数6~30のアリール基、炭素数7~30のアラルキル基、炭素数4~30の複素環基を表わす。 $R^{31}$ が $(R^{33})_2N$ -基、 $(R^{33})_2P$ -基を表わすとき、それぞれ2つの $R^{33}$ 基は同じであっても異なっても良い。 $R^{31}$ は $R^{33}$ O-基であることが好ましい。 $R^{32}$ 及び $n_3$ は式(IV)の $R^{22}$ と同義であり、複数の $R^{32}$ はそれぞれ同じであっても異なっても良い。 $R^{32}$ で表わされる置換可能な基の例としては、Rの置換基として列挙したものがそのままではまる。 $R^{32}$ としては水素原子が好ましい。 $n_3$ は1、2、4または5が好ましく、2が特に好ましい。 $R^{31}$ 、 $R^{32}$ はさらに置換されていても良く、好ましい置換基としてはRの置換基として列挙したものが挙げられる。また、 $R^{31}$ と $R^{32}$ 、あるいは2つ以上の $R^{32}$ が結合して環を形成していても良い。

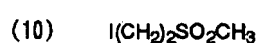
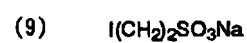
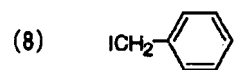
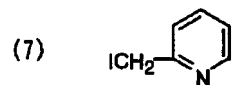
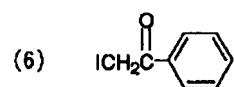
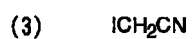
【0023】以下に式(III)、式(IV)および式(V)で表わされる化合物の具体例を示すが、本発明で用いることができる化合物はこれらに限定されるものではない。

【0024】

【化3】

9

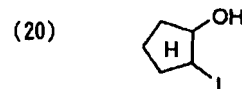
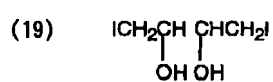
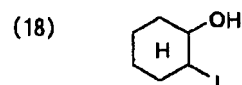
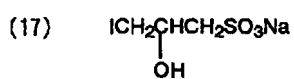
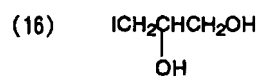
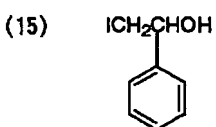
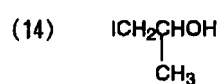
10



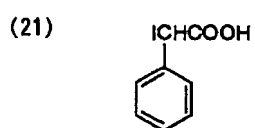
【0025】



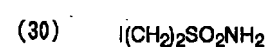
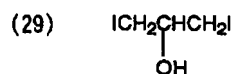
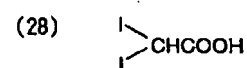
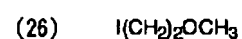
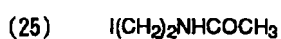
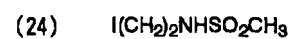
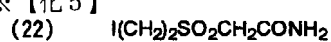
\* \* 【化4】



【0026】

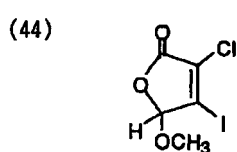
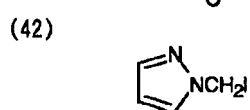
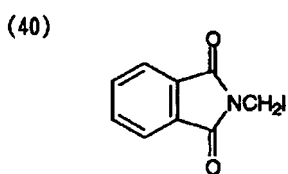
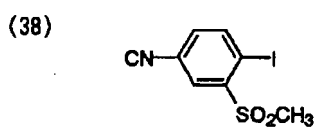
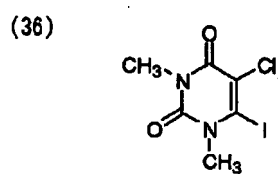
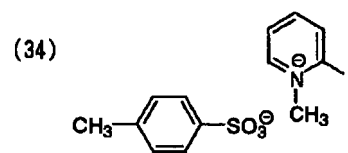
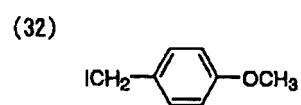
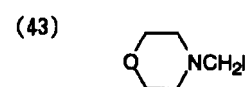
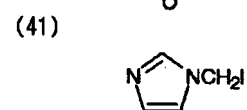
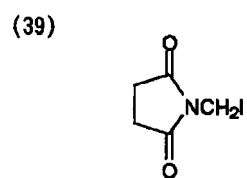
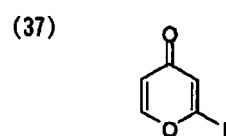
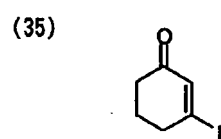
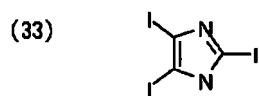
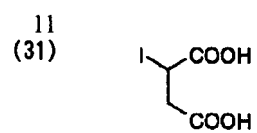


※ ※ 【化5】

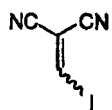


【0027】

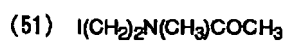
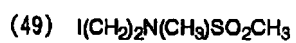
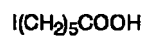
【化6】



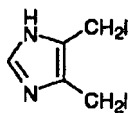


13  
(45)

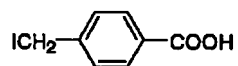
(47)



(53)



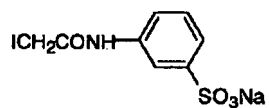
(55)



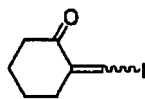
(57)



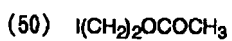
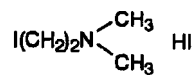
(59)



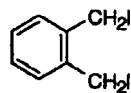
(46)



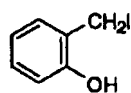
(48)



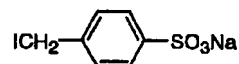
(52)



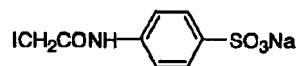
(54)



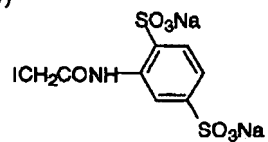
(56)



(58)



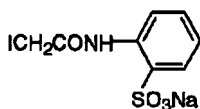
(60)



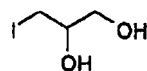
【化 8】

(9)

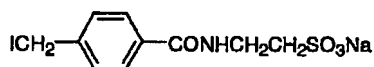
16

15  
(61)

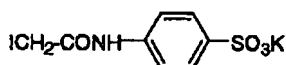
(62)



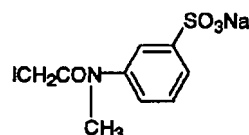
(63)



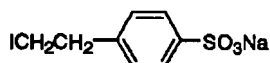
(64)



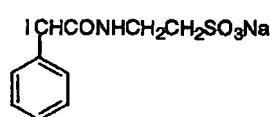
(65)



(66)



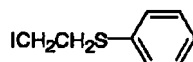
(67)



(68)



(69)



【0030】これらの沃化物イオン放出剤は特開平6-11780号公報等に記載されている。

【0031】沃化物イオン放出剤から放出される沃化物イオンの量の好ましい範囲は、全ハロゲン化銀量に対して0.1~20モル%であり、より好ましくは0.3~15モル%、特に好ましくは1~10モル%であるが、目的に応じて選んで良い。20モル%を超えると一般に現像速度が遅れる傾向がある。沃化物イオン放出剤から沃素原子を沃化物イオンの形で放出させる場合、全沃素原子を放出させても良いし、一部は分解せずに残っていても良い。沃化物イオン放出剤からの沃化物イオン放出速度について具体的に例を挙げて述べる。

【0032】沃化物イオン放出剤から沃素原子を沃化物イオンの形で放出させる場合、全沃素原子を放出させても良いし、一部は分解せずに残っていても良い。

【0033】本発明では沃化物イオン放出速度は前記のように温度、沃化物イオン放出剤及び沃化物イオン放出調節剤の濃度をコントロールすることで決定でき、目的に応じて選んで良い。沃化物イオン放出のコントロールは次の様な方法が好ましい。すなわち、粒子形成容器の反応液中に添加された既に均一に分布している沃化物イオン放出剤からpH、求核性物質の濃度、温度などを变化させることにより、通常は低pHから高pHへの変化により、沃化物イオンを反応液の全体で均一にコントロールしながら放出させる方法である。沃化物イオン放出時にpHを上げるためのアルカリ、併用する求核性物質は沃化物イオン放出剤が全体に均一に分布している状態

で添加することが好ましい。本発明においては、転位線を有するハロゲン化銀粒子を用いることも好ましい。転位線をもった粒子に関しては、米国特許第4,806,461号明細書に開示されている。

【0034】本発明ではハロゲン化銀粒子内部に周期律表の第3族~第14族元素の金属を含む配位金属錯体もしくは金属イオンを含有することも好ましい。配位金属錯体または金属イオンとしては族番号を左から1~18まで表記した周期律表の第3~14族元素から選ぶことができる。好ましい金属としては、周期律表の第4、5および6周期元素の金属であり、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、ニオブ、モリブデン、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、タンタル、タングステン、レニウム、オスミウム、イリジウム、白金、鉛の金属から選ぶことがより好ましい。特に好ましくはイリジウム錯体である。これらの金属はアンモニウム塩、酢酸塩、硝酸塩、硫酸塩、燐酸塩、水酸塩などの金属塩として用いることによって金属イオンとして使用することもできるが、6配位錯塩、4配位錯塩などの単核の配位金属錯塩、あるいは複核金属錯塩、多核金属錯塩として用いることにより、配位子あるいは錯塩の構造による性能を引き出すこともできる。好ましい配位子としては、フッ化物イオン、塩化物イオン、臭化物イオンおよび沃化物イオン、酸化物イオン、硫化物イオン、セレン化物イオン、テルル化物イオン、シアン化物イオン、チオシアン化物、セレノシアン化物イオン、テルルシアン化物、シアン酸イオン、窒化物イオン、アジ化物

30

40

50

イオン等のアニオン性配位子、水、カルボニル、ニトロシル、チオニトロシル、アンモニア等の中性配位子、米国特許第 5,360,712 号明細書に開示されている、4,4'-ビピリジン、ピラジン、チアゾールなどのような炭素-炭素、炭素-水素、または炭素-窒素-水素結合を 1 つ以上含む有機配位子である。これら金属イオンの具体的な例としては、「コンプリヘンシブ・コーディネート・ケミストリー (Comprehensive Coordination Chemistry)」(Pergamon Press (1987)) に記載されているものが挙げられる。

【0035】本発明において、配位金属錯体または金属イオンをハロゲン化銀粒子にドーブする場合には、ハロゲン化銀粒子形成中に反応溶液中に直接添加するか、またはハロゲン化銀粒子を形成するためのハロゲン化物イオンを含む溶液中あるいはそれ以外の溶液に添加してから粒子形成反応溶液に添加するのが好ましい。さらに種々の添加方法を組み合わせてもよい。配位金属錯体または金属イオンをハロゲン化銀粒子にドーブする場合、粒子内部に均一に存在させてもよいし、特開平 4-208936 号公報、特開平 2-125245 号公報、特開平 3-188437 号公報に開示されているように、粒子表面相により高濃度のドーブさせてもよい。また、米国特許 5,256,530 に開示されているように、ドーブさせた微粒子で物理熟成して粒子表面相を改質してもよい。このように、ドーブさせた微粒子を調製し、その微粒子を添加し物理熟成をすることによりハロゲン化銀粒子にドーブさせる方法も好ましい。さらに、上記ドーブ方法を組み合わせてもよい。

【0036】本発明の要件を満足する配位金属錯体または金属イオンは、遷移金属ドーピングに際して、従来から用いられてきたのと同様の銀 1 モル当たりの濃度で、ハロゲン化銀粒子に含有させることができる。これに関しては、極めて広範囲の濃度が知られており、特開昭 51-107129 号公報に開示されている銀 1 モル当たり  $10^{-10}$  低濃度から、米国特許 3,687,676 号明細書および同 3,690,891 号明細書の各明細書に開示されている銀 1 モル当たり  $10^{-3}$  の高濃度の範囲で使用される。有効な濃度は、粒子のハロゲン化物含量、選択される配位金属錯体または金属イオン、その酸化状態、配位子がある場合にはその種類および、所望の写真効果により大きく異なる。配位金属錯体または金属イオンのハロゲン化銀粒子中のドーブ量およびドーブ率は、ドーブされた金属イオンについて原子吸光法、ICP 法 (Inductively Coupled Plasma Spectrometry: 誘導結合高周波プラズマ分光分析法) および ICPMS 法 (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry: 誘導結合プラズマ質量分析法) 等を用いることにより定量することができる。

【0037】これらハロゲン化銀粒子中に含有することができる配位金属錯体のうち、式 (VI) に示される六シ

アノ金属錯体がさらに好ましい。

式 (VI)  $[M1(CN)_n]^{n-}$

ここで、M1 は Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Cr または Re を表し、n1 は 3 または 4 を表す。具体的化合物は、前述の式 (I) で表される化合物と同様である。これら配位金属錯体または金属イオンは、水の他に水と混和しうる適当な有機溶媒 (例えば、アルコール類、エーテル類、グリコール類、ケトン類、エステル類、アミド類等) との混合溶媒やゼラチンと混和して添加することができる。

【0038】これら配位金属錯体または金属イオンはハロゲン化銀粒子を形成する際に反応溶液中に直接添加するか、ハロゲン化銀粒子を形成するためのハロゲン化物水溶液中あるいはそれ以外の溶液に添加して粒子形成を行うことにより含有させるのが好ましい。また、金属イオンをドーブした微粒子で添加する方法を用いてもよい。さらに、上記添加方法を組み合わせてもよい。これら配位金属錯体または金属イオンの添加量は、銀 1 モル当たり  $1 \times 10^{-8}$  モル ~  $1 \times 10^{-3}$  モルが好ましく、より好ましくは  $1 \times 10^{-7}$  モル ~  $1 \times 10^{-4}$  モルである。これら配位金属錯体または金属イオンのドーブ位置は、配位金属錯体または金属イオンの濃度が他の部分よりも 10 倍以上高い局在相を粒子体積の 50% 以下の表面相に有することが好ましく、より好ましくは 30% 以下である。また、粒子表面に形成したエピタキシャル相にドーブさせてもよい。

【0039】またハロゲン化銀粒子中に含有することができる金属錯体としては、イリジウム錯体を併用することも好ましい。このようなイリジウム錯体としては、3 価または 4 価のイリジウム錯体であり、例えば、ヘキサクロロイリジウム (III) 錯塩、ヘキサクロロイリジウム (IV) 錯塩、ヘキサプロモイリジウム (III) 錯塩、ヘキサプロモイリジウム (IV) 錯塩、ヘキサヨードイリジウム (III) 錯塩、ヘキサヨードイリジウム (IV) 錯塩、アクアペンタクロロイリジウム (III) 錯塩、アクアペンタクロロイリジウム (IV) 錯塩、アクアペンタプロモイリジウム (III) 錯塩、アクアペンタプロモイリジウム (IV) 錯塩、アクアペンタヨードイリジウム (III) 錯塩、アクアペンタヨードイリジウム (IV) 錯塩、ジアクアテトラクロロイリジウム (III) 錯塩、ジアクアテトラクロロイリジウム (IV) 錯塩、ジアクアテトラプロモイリジウム (III) 錯塩、ジアクアテトラプロモイリジウム (IV) 錯塩、ジアクアテトラヨードイリジウム (III) 錯塩、ジアクアテトラヨードイリジウム (IV) 錯塩、トリアクアトリクロロイリジウム (III) 錯塩、トリアクアトリクロロイリジウム (IV) 錯塩、トリアクアトリプロモイリジウム (III) 錯塩、トリアクアトリプロモイリジウム (IV) 錯塩、トリアクアトリヨードイリジウム (III) 錯塩、トリアクアトリヨードイリジウム (IV) 錯塩、ヘキサアンミンイリジウム (III)

錯塩およびヘキサアンミンイリジウム(IV)錯塩を挙げることができるが、本発明で用いることができる化合物はこれらに限定されない。これらイリジウム錯体の添加量は、ハロゲン化銀1モル当たり $10^{-9} \sim 10^{-3}$ モルの範囲が好ましく、ハロゲン化銀1モル当たり $10^{-6} \sim 10^{-4}$ モルがさらに好ましい。

【0040】本発明で用いるハロゲン化銀乳剤においては、硫黄増感、セレン増感、テルル増感を単独または複数を併用して用いることが好ましい。本発明に好ましく用いられる硫黄増感剤は、通常、硫黄増感剤を添加して、40℃以上の高温で乳剤を一定時間攪拌することにより行われる。硫黄増感剤としては公知の化合物を使用することができ、例えば、ゼラチン中に含まれる硫黄化合物のほか、種々の硫黄化合物、例えばチオ硫酸塩、チオ尿素類、チアゾール類、ローダニン類等を用いることができる。好ましい硫黄化合物は、チオ硫酸塩、チオ尿素化合物である。硫黄増感剤の添加量は、化学熟成時のpH、温度、ハロゲン化銀粒子の大きさなど種々の条件下で変化するが、ハロゲン化銀1モル当たり $1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-2}$ モルであり、より好ましくは $1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-3}$ モルである。

【0041】本発明に用いられるセレン増感剤としては、公知のセレン化合物を用いることができる。すなわち、通常、不安定型および/または非不安定型セレン化合物を添加して40℃以上の高温で乳剤を一定時間攪拌することにより行われる。不安定型セレン化合物としては特公昭44-15748号公報、同43-13489号公報、特開平4-25832号公報、同4-109240号公報、同3-121798号公報等に記載の化合物を用いることができる。特に特開平4-324855号公報中の式(VIII)および(IX)で表される化合物を用いることが好ましい。

【0042】本発明に用いられるテルル増感剤は、ハロゲン化銀粒子表面または内部に、増感核になると推定されるテルル化銀を生成させる化合物である。ハロゲン化銀乳剤中のテルル化銀生成速度については特開平5-313284号公報に記載の方法で試験することができる。テルル増感剤としては例えばジアシルテルリド類、ビス(オキシカルボニル)テルリド類、ビス(カルバモイル)テルリド類、ジアシルテルリド類、ビス(オキシカルボニル)ジテルリド類、ビス(カルバモイル)ジテルリド類、P=Te結合を有する化合物、テルロカルボン酸塩類、Te-オルガニルテルロカルボン酸エステル類、ジ(ポリ)テルリド類、テルリド類、テルロール類、テルロアセタール類、テルロスルホナート類、P-Te結合を有する化合物、含Teヘテロ環類、テルロカルボニル化合物、無機テルル化合物、コロイド状テルルなどを用いることができる。具体的には、米国特許第1,623,499号明細書、同第3,320,069号明細書、同第3,772,031号明細書、英国特許

第235,211号明細書、同第1,121,496号明細書、同第1,295,462号明細書、同第1,396,696号明細書、カナダ特許第800,958号明細書、特開平4-204640号公報、同3-53693号公報、同3-131598号公報、同4-129787号公報、ジャーナル・オブ・ケミカル・ソサイエティー・ケミカル・コミュニケーション(J. Chem. Soc. Chem. Commun.), 635(1980)、ibid, 1102(1979)、ibid, 645(1979)、ジャーナル・オブ・ケミカル・ソサイエティー・パーキン・トランザクション1 Chem. Soc. Perkin. Trans. 1), 2191(1980)、S. パタイ(S. Patai)編、ザ・ケミストリー・オブ・オーガニック・セレンウム・アンド・テルリウム・カンパウンズ(The Chemistry of Organic Selenium and Tellurium Compounds), Vol 1(1986)、同Vol 2(1987)に記載の化合物を用いることができる。とくに特開平5-313284号公報中の式(II)、(III)、(IV)で表される化合物が好ましい。

【0043】本発明で用いられるセレンおよびテルル増感剤の使用量は、使用するハロゲン化銀粒子、化学熟成条件等によって変わるが、一般にハロゲン化銀1モル当たり $1 \times 10^{-8} \sim 1 \times 10^{-2}$ モル、好ましくは $1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-3}$ モル程度を用いる。本発明における化学増感の条件としては特に制限はないが、pHとしては5~8、pAgとしては6~11、好ましくは7~10であり、温度としては40~95℃、好ましくは45~85℃である。

【0044】本発明に用いるハロゲン化銀乳剤はさらにカルコゲン増感と金増感や還元増感とを併用することができる。金増感法と組み合わせて使用する場合には、例えば、硫黄増感法と金増感法、セレン増感法と金増感法、硫黄増感法とセレン増感法と金増感法、硫黄増感法とテルル増感法と金増感法、硫黄増感法とセレン増感法とテルル増感法と金増感法などが好ましい。

【0045】金増感を施す場合に用いられる金増感剤としては、金の酸化数が+1価でも+3価でもよく、金増感剤として通常用いられる金化合物を用いることができる。代表的な例としては塩化金酸、カリウムクロロオーレート、オーリックトリクロライド、カリウムオーリックチオシアネート、カリウムヨードオーレート、テトラシアノオーリックアシド、アンモニウムオーロチオシアネート、ピリジルトリクロロゴールドなどがあげられる。金増感剤の添加量は種々の条件により異なるが、目安としてはハロゲン化銀1モル当たり $1 \times 10^{-7}$ モル~ $1 \times 10^{-3}$ モル、より好ましくは $1 \times 10^{-6}$ モル~ $5 \times 10^{-4}$ モルである。

【0046】本発明に用いるハロゲン化銀乳剤には、還

元増感を用いることができる。還元増感法の具体的な化合物としてはアスコビン酸、二酸化チオ尿素の他に例えば、塩化第一スズ、アミノイミノメタンスルフィン酸、ヒドラジン誘導体、ボラン化合物、シラン化合物、ポリアミン化合物等を用いることができる。また、乳剤のpHを7以上またはpAgを8.3以下に保持して熟成することにより還元増感することができる。また、粒子形成中に銀イオンのシングリアディション部分を導入することにより還元増感することができる。

【0047】本発明に用いるハロゲン化銀乳剤は、欧州特293,917号明細書に示される方法により、チオスルホン酸化合物を添加してもよい。本発明に用いるハロゲン化銀乳剤にはハロゲン化銀粒子の形成または物理熟成の過程においてカドミウム塩、亜硫酸塩、鉛塩、タリウム塩などを共存させてもよい。本発明に用いられる感光材料中のハロゲン化銀乳剤は、一種だけでもよいし、二種以上（例えば、平均粒子サイズの異なるもの、ハロゲン組成の異なるもの、晶癖の異なるもの、化学増感の条件の異なるもの）併用してもよい。

【0048】本発明では、増感色素として、ハロゲン化銀粒子に吸着した際、所望の(600nm以上)波長領域でハロゲン化銀粒子を分光増感できるものであればいかなるものでも使用することができる。増感色素としては、シアニン色素、メロシアニン色素、コンプレックスシアニン色素、コンプレックスメロシアニン色素、ホロホーラーシアニン色素、スチリル色素、ヘミシアニン色素、オキソノール色素、ヘミオキソノール色素等を用いることができる。本発明に使用される有用な増感色素は例えばRESEARCH DISCLOSURE Item 17643 IV-A項(1978年12月p. 23)、同Item 1831 X項(1979年8月p. 437)に記載もしくは引用された文献に記載されている。特に各種レーザーイメージャー、スキャナー、イメージセッターや製版カメラの光源の分光特性に適した分光感度を有する増感色素を有利に選択することができる。

【0049】赤色光への分光増感の例としては、He-Neレーザー、赤色半導体レーザーやLEDなどのいわゆる赤色光源に対しては、特開昭54-18726号公報に記載のI-1からI-38の化合物、特開平6-75322号公報に記載のI-1からI-35の化合物および特開平7-287338号公報に記載のI-1からI-34の化合物、特公昭55-39818号公報に記載の色素1から20、特開昭62-284343号公報に記載のI-1からI-37の化合物および特開平7-287338号公報に記載のI-1からI-34の化合物などが有利に選択される。

【0050】750~1400nmの波長領域の半導体レーザー光源に対しては、シアニン、メロシアニン、スチリル、ヘミシアニン、オキソノール、ヘミオキソノール

ルおよびキサンテン色素を含む種々の既知の色素により、スペクトル的に有利に増感させることができる。有用なシアニン色素は、例えば、チアゾリン核、オキサゾリン核、ピロリン核、ピリジン核、オキサゾール核、チアゾール核、セレナゾール核およびイミダゾール核などの塩基性核を有するシアニン色素である。有用なメロシアニン染料で好ましいものは、上記の塩基性核に加えて、チオヒダントイン核、ローダニン核、オキサゾリジンジオン核、チアゾリンジオン核、バルビツール酸核、チアゾリノン核、マロノニトリル核およびピラゾロン核などの酸性核も含む。上記のシアニンおよびメロシアニン色素において、イミノ基またはカルボキシル基を有するものが特に効果的である。例えば、米国特許3,761,279号明細書、同3,719,495号明細書、同3,877,943号明細書、英国特許1,466,201号明細書、同1,469,117号明細書、同1,422,057号明細書、特公平3-10391号公報、同6-52387号公報、特開平5-341432号公報、同6-194781号公報、同6-301141号公報に記載されたような既知の色素から適当に選択してよい。

【0051】本発明に用いられる色素の構造として特に好ましいものは、チオエーテル結合含有置換基を有するシアニン色素（例としては特開昭62-58239号公報、同3-138638号公報、同3-138642号公報、同4-255840号公報、同5-72659号公報、同5-72661号公報、同6-222491号公報、同2-230506号公報、同6-258757号公報、同6-317868号公報、同6-324425号公報、特表平7-500926号公報、米国特許5,541,054号明細書に記載された色素）、カルボン酸基を有する色素（例としては特開平3-163440号公報、6-301141号公報、米国特許5,441,899号明細書に記載された色素）、メロシアニン色素、多核メロシアニン色素や多核シアニン色素（特開昭47-6329号公報、同49-105524号公報、同51-127719号公報、同52-80829号公報、同54-61517号公報、同59-214846号公報、同60-6750号公報、同63-159841号公報、特開平6-35109号公報、同6-59381号公報、同7-146537号公報、同7-146537号公報、特表平55-50111号公報、英国特許1,467,638号明細書、米国特許5,281,515号明細書に記載された色素）が挙げられる。

【0052】また、J-bandを形成する色素として米国特許5,510,236号明細書、同3,871,887号明細書の実施例5記載の色素、特開平2-96131号公報、特開昭59-48753号公報が開示されており、本発明に好ましく用いることができる。本発明に於いては、特に従来吸着が弱く化学増感以前の添加

に用いられることがほとんど無かった。メロシアン系色素が、特に好ましい。

【0053】これらの増感色素は単独に用いてもよく、2種以上組合せて用いてもよい。増感色素の組合せは特に、強色増感の目的でしばしば用いられる。増感色素とともに、それ自身分光増感作用をもたない色素あるいは可視光を実質的に吸収しない物質であって、強色増感を示す物質を乳剤中に含んでもよい。有用な増感色素、強色増感を示す色素の組合せ及び強色増感を示す物質はResearch Disclosure 176巻17643 (1978年12月発行) 第23頁IVのJ項、あるいは特公昭49-25500号公報、同43-4933号公報、特開昭59-19032号公報、同59-192242号公報等に記載されている。

【0054】増感色素をハロゲン化銀乳剤中に添加させるには、それらを直接乳剤中に分散してもよいし、あるいは水、メタノール、エタノール、プロパノール、アセトン、メチルセルソルブ、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロパノール、2, 2, 2-トリフルオロエタノール、3-メトキシ-1-プロパノール、3-メトキシ-1-ブタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、N, N-ジメチルホルムアミド等の溶媒の単独もしくは混合溶媒に溶解して乳剤に添加してもよい。

【0055】また、米国特許3, 469, 987号明細書等に開示されているように、色素を揮発性の有機溶剤に溶解し、該溶液を水または親水性コロイド中に分散し、この分散物を乳剤中へ添加する方法、特公昭44-23389号公報、同44-27555号公報、同57-22091号公報等に開示されているように、色素を酸に溶解し、該溶液を乳剤中に添加したり、酸または塩基を共存させて水溶液として乳剤中へ添加する方法、米国特許3, 822, 135号明細書、同4, 006, 025号明細書等に開示されているように界面活性剤を共存させて水溶液あるいはコロイド分散物としたものを乳剤中に添加する方法、特開昭53-102733号公報、同58-105141号公報に開示されているように親水性コロイド中に色素を直接分散させ、その分散物を乳剤中に添加する方法、特開昭51-74624号公報に開示されているように、レッドシフトさせる化合物を用いて色素を溶解し、該溶液を乳剤中へ添加する方法を用いることもできる。また、溶液に超音波を用いることもできる。

【0056】本発明に用いる増感色素をハロゲン化銀乳剤中に添加する時期は、これまで有用であることが認められている乳剤調製のいかなる工程中であつてもよい。例えば米国特許2, 735, 766号明細書、同3, 628, 960号明細書、同4, 183, 756号明細書、同4, 225, 666号明細書、特開昭58-184142号公報、同60-196749号公報等の明細書に開示されているように、ハロゲン化銀の粒子形成工

程中または／および脱塩前の時期、脱塩工程中および／または脱塩後から化学熟成の開始前までの時期、特開昭58-113920号公報等の明細書に開示されているように、化学熟成の直前または工程中の時期、化学熟成後、塗布までの時期の乳剤が塗布される前ならばいかなる時期、工程において添加されてもよい。また、米国特許4, 225, 666号明細書、特開昭58-7629号公報等の明細書に開示されているように、同一化合物を単独で、または異種構造の化合物と組み合わせて、例えば粒子形成工程中と化学熟成工程中または化学熟成完了後とに分けたり、化学熟成の前または工程中と完了後とに分けるなどして分割して添加してもよく、分割して添加する化合物および化合物の組み合わせの種類を変えて添加してもよい。

【0057】以上様々な添加方法を採用するが、化学増感時に色素が存在するよう添加することが必要である。本発明における増感色素の使用量としては感度やカブリなどの性能に合わせて所望の量でよいが、画像形成層のハロゲン化銀1モル当たり $10^{-6}$ ～1モルが好ましく、 $10^{-4}$ ～ $10^{-1}$ モルがさらに好ましい。

【0058】本発明におけるハロゲン化銀乳剤は、カブリ防止剤、安定剤および安定剤としては、前駆体によって、付加的なかぶりの生成に対して更に保護され、在庫貯蔵中における感度の低下に対して安定化することができる。単独または組合せて使用することができる適当なカブリ防止剤、安定剤および安定剤前駆体は、特開平10-62899号公報の段落番号[0070、欧州特許公開EP第0803764A1号明細書の第20ページ第57行～第21ページ第7行に記載されるものが挙げられる。

【0059】本発明に好ましく用いられるかぶり防止剤は有機ハロゲン化物であり、例えば、特開昭50-119624号公報、同50-120328号公報、同51-121332号公報、同54-58022号公報、同56-70543号公報、同56-99335号公報、同59-90842号公報、同61-129642号公報、同62-129845号公報、特開平6-208191号公報、同7-5621号公報、同7-2781号公報、同8-15809号公報、米国特許第5340712号明細書、同5369000号明細書、同5464737号明細書に開示されているような化合物が挙げられる。

【0060】本発明に用いられるカブリ防止剤は、溶液、粉末、固体微粒子分散物などいかなる方法で添加してもよい。固体微粒子分散は公知の微細化手段（例えば、ボールミル、振動ボールミル、サンドミル、コロイドミル、ジェットミル、ローラーミルなど）で行われる。また、固体微粒子分散する際に分散助剤を用いてもよい。本発明を実施するために必要ではないが、画像形成層にカブリ防止剤として水銀(II)塩を加えることが

有利なことがある。この目的に好ましい水銀 (II) 塩は、酢酸水銀および臭化水銀である。本発明に使用する水銀の添加量としては、塗布された銀 1 モル当たり好ましくは  $1 \times 10^{-3}$  モル～ $1 \times 10^{-5}$  モル、さらに好ましくは  $1 \times 10^{-3}$  モル～ $1 \times 10^{-4}$  モルの範囲である。

【0061】本発明に用いられるハロゲン化銀粒子は、反応容器中のコロイド水溶液において、銀塩水溶液（例えば硝酸銀水溶液）とハロゲン塩水溶液（例えば臭化カリウム）とを反応させることにより形成される。反応容器中にゼラチンのような保護コロイド分散媒およびハロゲン塩水溶液を入れ、攪拌しながらこれに銀塩水溶液をある時間添加するシングルジェット法や、反応容器中にゼラチン水溶液を入れ、ハロゲン塩水溶液と銀塩水溶液とをそれぞれある時間添加するダブルジェット法が知られている。本発明においてはダブルジェット法の方が好ましく、これにより粒子サイズ分布の狭いハロゲン化銀粒子が得られる。

【0062】ハロゲン化銀乳剤に用いることのできる分散媒（結合剤または保護コロイド）としては、ゼラチンを用いるのが有利であるが、それ以外の親水性コロイドも用いることができる。例えばゼラチン誘導体、ゼラチンと他の高分子とのグラフトポリマー、アルブミン、カゼイン等の蛋白質；ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、セルロース硫酸エステル類等の如きセルロース誘導体、アルギン酸ナトリウム、澱粉誘導体などの糖誘導体；ポリビニルアルコール、ポリビニルアルコール部分アセタール、ポリ-N-ビニルピロリドン、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリビニルイミダゾール、ポリビニルピラゾール等の単一あるいは共重合体の如き種々の合成親水性高分子物質を用いることができる。

【0063】ゼラチンとしては汎用の石灰処理ゼラチンのほか、酸処理ゼラチンや日本科学写真協会誌 (Bull. Soc. Phot. Japan)、16 巻、30 (1966) に記載されたような酵素処理ゼラチンを用いても良く、またゼラチンの加水分解物を用いることができる。また、過酸化水素によりゼラチンのメチオニン部分を酸化処理したゼラチンも好ましく用いることができる。

【0064】ハロゲン化銀粒子は、粒子形成後、脱塩を行い、pH、pAg、ゼラチン等の分散媒の濃度調整等を行うことが好ましい。脱塩の方法に関しては、従来から公知のいずれの脱塩・水洗し、新しく用意した保護コロイド分散にすることが好ましい。水洗の温度は目的に応じて選べるが、 $5^{\circ}\text{C}$ ～ $50^{\circ}\text{C}$ の範囲で選ぶことが好ましい。脱塩・水洗の方法としてヌードル水洗法、半透膜を用いた透析法、遠心分離法、凝析沈降法、イオン交換法の中から選んで用いることができる。凝析沈降法の場合には硫酸塩を用いる方法、有機溶剤を用いる方法、水溶性ポリマーを用いる方法、ゼラチン誘導体を用いる方

法などから選ぶことができる。分散時の pH も目的に応じて選べるが、2～10 の間で選ぶことが好ましい。さらに好ましくは 4～7 の範囲である。分散時の pAg も目的に応じて選べるが 6～10 の間で選ぶことが好ましく、pAg：7～9 の間がさらに好ましい。米国特許第 3772031 号明細書に記載されているようなカルコゲナイド化合物を乳剤調製中に添加する方法も有用な場合がある。S、Se、Te 以外にもシアン塩、チオシアン塩、セレノシアン塩、炭酸塩、リン酸塩、酢酸塩を存在させてもよい。

【0065】本技術に用いられるハロゲン化銀写真乳剤は、感光材料の製造工程中、保存中あるいは写真処理中のかぶりを防止し、あるいは写真性能を安定化される等の目的で、特開平 7-225445 号公報記載のメルカプトヘテロ環化合物やテトラアザイン化合物を含有させることができる。この他に、アゾール類、例えばベンゾチアゾリウム塩、ニトロイミダゾール類、ニトロベンズイミダゾール類、クロロベンズイミダゾール類、ブロモベンズイミダゾール類、メルカプトチアゾール類、メルカプトベンズチアゾール類、メルカプトベンズイミダゾール類、メルカプトチアジアゾール類、アミノトリアゾール類、ベンゾトリアゾール類、ニトロベンゾトリアゾール類、アザインデン類、例えばトリアザインデン類、ペンタアザインデン類等；ベンゼンチオスルホン酸、ベンゼンスルフィン酸、ベンゼンスルホン酸アミド等のようなかぶり防止剤または安定剤として知られた、多くの化合物を加えることができる。

【0066】本発明における熱現像感光材料ではさらに高感度化やカブリ防止を目的としてアゾリウム塩や安息香酸類を含有しても良い。アゾリウム塩としては、特開昭 59-193447 号公報記載の式 (XI) で表される化合物、特公昭 55-12581 号公報記載の化合物、特開昭 60-153039 号公報記載の式 (II) で表される化合物が挙げられる。安息香酸類はいかなる安息香酸誘導体でもよいが、好ましい構造の例としては、米国特許 4,784,939 号明細書、同 4,152,160 号明細書、特開平 9-329863 号公報、特開平 9-329864 号公報、特開平 9-281637 号公報などに記載の化合物が挙げられる。アゾリウム塩や安息香酸類は感光材料のいかなる部位に添加しても良いが、添加層としては画像形成層を有する面の層に添加することが好ましく、有機銀塩含有層に添加することがさらに好ましい。アゾリウム塩や安息香酸類の添加時期としては塗布液調製のいかなる工程で行っても良く、ハロゲン化銀を含む画像形成層に添加する場合はハロゲン化銀乳剤調製時から塗布液調製時のいかなる工程でも良いがハロゲン化銀乳剤調製後から塗布直前が好ましい。アゾリウム塩や安息香酸類の添加法としては粉末、溶液、微粒子分散物などいかなる方法で行っても良い。また、増感色素、還元剤、色調剤など他の添加物と混合した溶液と

して添加しても良い。本発明においてアゾリウム塩や安息香酸類の添加量としてはいかなる量でも良いが、銀 1 モル当たり  $1 \times 10^{-6}$  モル～2 モルが好ましく、 $1 \times 10^{-3}$  モル～0.5 モルがさらに好ましい。

【0067】本発明には現像を抑制あるいは促進させ現像を制御するため、分光増感効率を向上させるため、現像前後の保存性を向上させるためなどにメルカプト化合物、ジスルフィド化合物、チオン化合物を含有させることができる。このようなメルカプト化合物、ジスルフィド化合物、チオン化合物としては特開平 10-6289 9 号公報の段落番号 [0067]～[0069]、特開平 10-186572 号公報の式 (I) で表される化合物及びその具体例として段落番号 [0033]～[0052]、欧州特許公開 EP 第 0803764 A1 号公報の第 20 ページ第 36～56 行に記載されている。中でもメルカプト置換複素芳香族化合物が好ましく、2-メルカプトベンズイミダゾール、2-メルカプト-5-メチルベンゾイミダゾール、2-メルカプトベンズオキサゾール、2-メルカプトベンゾチアゾール、2-メルカプト-5-メチルベンズイミダゾール、6-エトキシ-2-メルカプトベンゾチアゾール、2, 2'-ジチオビス(ベンゾチアゾール、3-メルカプト-1, 2, 4-トリアゾール、4, 5-ジフェニル-2-イミダゾールチオール、2-メルカプトイミダゾール、1-エチル-2-メルカプトベンズイミダゾール、2-メルカプトキノリン、8-メルカプトプリン、2-メルカプト-4-(3H)-キナゾリノン、7-トリフルオロメチル-4-キノリンチオール、2, 3, 5, 6-テトラクロロ-4-ピリジンチオール、4-アミノ-6-ヒドロキシ-2-メルカプトピリミジンモノヒドレート、2-アミノ-5-メルカプト-1, 3, 4-チアジアゾール、3-アミノ-5-メルカプト-1, 2, 4-トリアゾール、4-ヒドロキシ-2-メルカプトピリミジン、2-メルカプトピリミジン、4, 6-ジアミノ-2-メルカプトピリミジン、2-メルカプト-4-メチルピリミジンヒドロクロリド、3-メルカプト-5-フェニル-1, 2, 4-トリアゾール、2-メルカプト-4-フェニルオキサゾール、3-メルカプト-4-フェニル-5-ヘプチル-1, 2-4-トリアゾールなどが挙げられる。これらのメルカプト化合物の添加量としては画像形成層中に銀 1 モル当たり 0.001～1.0 モルの範囲が好ましく、さらに好ましくは、銀の 1 モル当たり 0.01～0.3 モルの量である。

【0068】別々に調製した感光性ハロゲン化銀と有機銀塩の混合方法及び混合条件については、それぞれ調製終了したハロゲン化銀粒子と有機銀塩を高速攪拌機やボールミル、サンドミクロイドミル、振動ミル、ホモジナイザー等で混合する方法や、あるいは有機銀塩の調製中のいずれかのタイミングで調製終了した感光性ハロゲン化銀を混合して有機銀塩を調製する方法等があるが、本

発明の効果が十分に現れる限りにおいては特に制限はない。

【0069】ハロゲン化銀乳剤の画像形成層塗布液中への好ましい添加時期は、塗布する 180 分前から直前、好ましくは 60 分前～10 秒前にであるが、混合方法及び混合条件については本発明の効果が十分に現れる限りにおいては特に制限はない。具体的な混合方法としては添加流量とコーターへの送液量から計算した平均滞留時間を所望の時間となるようにしたタンクでの混合する方法や N. Harnby, F. Edwards, A. W. Nienow 著、高橋幸司訳「液体混合技術」(日刊工業新聞社刊、1989 年)の第 8 章等に記載されているスタチックミキサーなどを使用する方法がある。

【0070】銀(この場合物理現像核となる数原子オーダーの極微小銀核を指す。)に対する酸化剤としては、過酸化水素水、水銀、プロモサクシンイミド類、後述されるポリハロゲン化物、ジスルフィド化合物および沃素、臭素、塩素などが上げられる。又、特開平 2-105139 に記載の式 (i) (ii) (iii) の化合物や具体的例示化合物 1-1～33 及び 2-1～25 及び 3-1～9 のチオスルホン酸化合物も好ましく用いることができる。これらの添加時期は、粒子形成中及び化学増感終了後までの任意の次期を選ぶことが出来るが、好ましくは、粒子形成中及び、終了時点で酸化剤が存在することである。又、その添加量は、酸化剤の酸化力によっていかようにも選ぶことができるが、好ましくは、銀 1 モルに対して、 $10^{-6}$ ～ $10^{-1}$  モルである。

【0071】微粒子になると晶癖が不安定になり、ハロゲン化銀微粒子形成に於いて、立方体結晶を通常生じる成長条件でも、粒子は丸まってしまう。しかしながら {100} 面は、固有減感が少なく色増感効率の良い系として知られており、粒子の丸まりは、著しい感度の低下をもたらす。これを防ぐためには、微粒子の形成において、様々な工夫が必要であり、少なくとも {100} 面比率が、50%を越える粒子であることが、高感度超微粒子を作成するためには重要であることが判った。

【0072】{100} 面比率を高める方法としては、低温で成長させ、晶癖制御剤として、ベンゾイミダゾール類等の pKa は 6.0 以下(すなわち水洗 pH 5.0 以下の沈降・脱塩・水洗工程で大部分が除かれる)の {100} 面吸着性の化合物やメルカプト系化合物を吸着させることで、形態保持し、比較的高温の化学増感工程において、化学増感開始以前に色素を添加してしまうことが、有効である。これらの吸着物質の使用量は、ハロゲン化銀 1 モルあたり、 $10^{-5}$ ～ $10^{-1}$  モルが好ましく用いられる。

【0073】本発明に用いられる感光材料中の感光性ハロゲン化銀乳剤は、一種だけでもよいし、二種以上(例えば、平均粒子サイズの異なるもの、ハロゲン組成の異なるもの、晶癖の異なるもの、化学増感の条件の異なる



もの) 併用してもよい。感度の異なる感光性ハロゲン化銀を複数種用いることで階調を調節することができる。これらに関する技術としては特開昭57-119341号公報、同53-106125号公報、同47-3929号公報、同48-55730号公報、同46-5187号公報、同50-73627号公報、同57-150841号公報などが挙げられる。感度差としてはそれぞれの乳剤で0.2logE以上の差を持たせることが好ましい。

【0074】感光性ハロゲン化銀の添加量は、感光材料1m<sup>2</sup>当たりの塗布銀量で示して、0.03~0.6g/m<sup>2</sup>であることが好ましく、0.05~0.4g/m<sup>2</sup>であることがさらに好ましく、0.1~0.4g/m<sup>2</sup>であることが最も好ましく、有機銀塩1モルに対しては、感光性ハロゲン化銀は0.01モル~0.5モルが好ましく、0.02モル~0.3モルがより好ましく、0.02モル~0.20モルが特に好ましい。

【0075】本発明の熱現像感光材料には、非感光性有機銀塩を用いる。本発明に用いることのできる有機銀塩は、光に対して比較的安定であるが、露光された光触媒(感光性ハロゲン化銀の潜像など)及び還元剤の存在下で、80℃或いはそれ以上に加熱された場合に銀画像を形成する銀塩である。有機銀塩は銀イオンを還元できる源を含む任意の有機物質であってよい。このような非感光性の有機銀塩については、特開平10-62899号公報の段落番号[0048]~[0049]、欧州特許公開EP第0803764A1号公報の第18ページ第24行~第19ページ第37行、欧州特許公開EP第0962812A1号公報に記載されている。有機酸の銀塩、特に(炭素数が10~30、好ましくは15~28)の長鎖脂肪族カルボン酸の銀塩が好ましい。有機銀塩の好ましい例としては、ベヘン酸銀、アラキジン酸銀、ステアリン酸銀、オレイン酸銀、ラウリン酸銀、カプロン酸銀、ミリスチン酸銀、パルミチン酸銀、これらの混合物などを含む。本発明においては、これら有機銀塩の中でも、ベヘン酸銀含有率75モル%以上の有機酸銀を用いることが好ましい。

【0076】本発明に用いることのできる有機銀塩の形状としては特に制限はなく、針状、棒状、平板状、りん片状でもよい。本発明においてはりん片状の有機銀塩が好ましい。本明細書においてはりん片状の有機銀塩とは、次のようにして定義する。有機酸銀塩を電子顕微鏡で観察し、有機酸銀塩粒子の形状を直方体と近似し、この直方体の辺を一番短かい方からa、b、cとした(cはbと同じであってもよい。)とき、短い方の数値a、bで計算し、次のようにしてxを求める。

$$x = b/a$$

このようにして200個程度の粒子についてxを求め、その平均値x(平均)としたとき、x(平均)≥1.5の関係を満たすものをりん片状とする。好ましくは30

≥x(平均)≥1.5、より好ましくは20≥x(平均)≥2.0である。因みに針状とは1≤x(平均)<1.5である。りん片状粒子において、aはbとcを辺とする面を主平面とした平板状粒子の厚さとみることができる。aの平均は0.01μm~0.23μmが好ましく0.1μm~0.20μmがより好ましい。c/bの平均は好ましくは1~6、より好ましくは1.05~4、さらに好ましくは1.1~3、特に好ましくは1.1~2である。

【0077】有機銀塩の粒子サイズ分布は単分散であることが好ましい。単分散とは短軸、長軸それぞれの長さの標準偏差を短軸、長軸それぞれで割った値の100分率が好ましくは100%以下、より好ましくは80%以下、更に好ましくは50%以下である。有機銀塩の形状の測定方法としては有機銀塩分散物の透過型電子顕微鏡像より求めることができる。単分散性を測定する別の方法として、有機銀塩の体積加重平均直径の標準偏差を求める方法があり、体積加重平均直径で割った値の百分率(変動係数)が好ましくは100%以下、より好ましくは80%以下、更に好ましくは50%以下である。測定方法としては例えば液中に分散した有機銀塩にレーザー光を照射し、その散乱光のゆらぎの時間変化に対する自己相関関数を求めることにより得られた粒子サイズ(体積加重平均直径)から求めることができる。

【0078】本発明に用いられる有機酸銀の製造及びその分散法は、公知の方法を適用することができる。例えば上記の特開平10-62899号公報、欧州特許公開EP第0803763A1号公報、欧州特許EP公開962812A1号公報を参考にすることができる。なお、有機銀塩の分散時に、感光性銀塩を共存させると、カブリが上昇し、感度が著しく低下するため、分散時には感光性銀塩を実質的に含まないことがより好ましい。本発明は、分散される水分散液中での感光性銀塩量は、その液中の有機酸銀塩1molに対し0.1mol%以下であり、積極的な感光性銀塩の添加は行わないものである。

【0079】本発明において有機銀塩水分散液と感光性銀塩水分散液を混合して感光材料を製造することが可能であるが、有機銀塩と感光性銀塩の混合比率は目的に応じて選べるが、有機銀塩に対する感光性銀塩の割合は1~30モル%の範囲が好ましく、更に3~20モル%、特に5~15モル%の範囲が好ましい。混合する際に2種以上の有機銀塩水分散液と2種以上の感光性銀塩水分散液を混合することは、写真特性の調節のために好ましく用いられる方法である。本発明では有機銀塩は所望の量で使用できるが、銀量として0.1~5g/m<sup>2</sup>が好ましく、さらに好ましくは1~3g/m<sup>2</sup>である。

【0080】本発明の熱現像感光材料には銀イオンのための還元剤を含むことが好ましい。銀イオンのための還元剤は、銀イオンを金属銀に還元する任意の物質(好ま

しくは有機物質)であってよい。このような還元剤は、特開平11-65021号公報の段落番号[0043]～[0045]や、欧州特許公開EP第0803764A1号公報の第7ページ第34行～第18ページ第12行に記載されている。本発明においては特にビスフェノール類還元剤(例えば、1, 1-ビス(2-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)-3, 5, 5-トリメチルヘキサン、2, 2'-メチレンビス-(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス-(4-エチル-6-tert-ブチルフェノール))が好ましい。還元剤の添加量は $0.01 \sim 5.0 \text{ g/m}^2$ であることが好ましく、 $0.1 \sim 3.0 \text{ g/m}^2$ であることがより好ましく、画像形成層を有する面の銀1モルに対しては5～50%モル含まれることが好ましく、10～40モル%で含まれることがさらに好ましい。還元剤は画像形成層に含有させることが好ましい。

【0081】還元剤は溶液形態、乳化分散形態、固体微粒子分散物形態など、いかなる方法で塗布液に含有せしめ、感光材料に含有させてもよい。よく知られている乳化分散法としては、ジブチルフタレート、トリクレジルフォスフェート、グリセリルトリアセテートあるいはジエチルフタレートなどのオイル、酢酸エチルやシクロヘキサノンなどの補助溶媒を用いて溶解し、機械的に乳化分散物を作製する方法が挙げられる。また、固体微粒子分散法としては、還元剤の粉末を水等の適当な溶媒中にボールミル、コロイドミル、振動ボールミル、サンドミル、ジェットミル、ローラーミルあるいは超音波によって分散し、固体分散物を作成する方法が挙げられる。尚、その際に保護コロイド(例えば、ポリビニルアルコール)、界面活性剤(例えばトリイソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウム(3つのイソプロピル基の置換位置が異なるものの混合物)などのアニオン性界面活性剤)を用いてもよい。水分散物には防腐剤(例えばベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩)を含有させることができる。

【0082】本発明の熱現像感光材料では、現像促進剤として特願平11-73951号明細書に記載の式

(A)で表されるフェノール誘導体が好ましく用いられる。

【0083】別々に調製した感光性ハロゲン化銀と有機銀塩の混合方法及び混合条件については、それぞれ調製終了したハロゲン化銀粒子と有機銀塩を高速攪拌機やボールミル、サンドミル、コロイドミル、振動ミル、ホモジナイザー等で混合する方法や、あるいは有機銀塩の調製中のいずれかのタイミングで調製終了した感光性ハロゲン化銀を混合して有機銀塩を調製する方法等があるが、本発明の効果が十分に現れる限りにおいては特に制限はない。また、混合する際に2種以上の有機銀塩水分散液と2種以上の感光性銀塩水分散液を混合することは、写真特性の調節のために好ましい方法である。

【0084】ハロゲン化銀の画像形成層塗布液中への好ましい添加時期は、塗布する180分前から直前、好ましくは60分前～10秒前であるが、混合方法及び混合条件については本発明の効果が十分に現れる限りにおいては特に制限はない。具体的な混合方法としては添加流量とコーターへの送流量から計算した平均滞留時間を所望の時間となるようにしたタンクでの混合する方法やN. Harnby, M. F. Edwards, A. W. Nienow著、高橋幸司訳“液体混合技術”(日刊工業新聞社刊、1989年)の第8章等に記載されているスタチックミキサーなどを使用する方法がある。

【0085】有機銀塩含有層のバインダーはいかなるポリマーであってもよく、好適なバインダーは透明又は半透明で、一般に無色であり、天然ポリマー合成樹脂やポリマー及びコポリマー、その他フィルムを形成する媒体、例えば：ゼラチン、アラビアゴム、ポリ(ビニルアルコール)、ヒドロキシエチルセルロース、セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート、ポリ(ビニルピロリドン)、カゼイン、デンプン、ポリ(アクリル酸)、ポリ(メチルメタクリル酸)、ポリ(塩化ビニル)、ポリ(メタクリル酸)、スチレン-無水マレイン酸共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、ポリ(ビニルアセタール)類(例えば、ポリ(ビニルホルマール)及びポリ(ビニルブチラール))、ポリ(エステル)類、ポリ(ウレタン)類、フェノキシ樹脂、ポリ(塩化ビニリデン)、ポリ(エポキシド)類、ポリ(カーボネート)類、ポリ(ビニルアセテート)、セルロースエステル類、ポリ(アミド)類がある。バインダーは水又は有機溶媒またはエマルジョンから被覆形成してもよい。

【0086】本発明においては、有機銀塩含有層が溶媒の30質量%以上が水である塗布液を用いて塗布し、乾燥して形成される場合に、さらに有機銀塩含有層のバインダーが水系溶媒(水溶媒)に可溶または分散可能で、特に25℃相対湿度60%での平衡含水率が2質量%以下のポリマーのラテックスからなる場合に向上する。最も好ましい形態は、イオン伝導度が $2.5 \text{ mS/cm}$ 以下になるように調製されたものであり、このような調製法としてポリマー合成後分離機能膜を用いて精製処理する方法が挙げられる。ここでいう前記ポリマーが可溶または分散可能である水系溶媒とは、水または水に70質量%以下の水混和性の有機溶媒を混合したものである。水混和性の有機溶媒としては、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール等のアルコール系、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ等のセロソルブ系、酢酸エチル、ジメチルホルミアミドなどを挙げることができる。

【0087】なお、ポリマーが熱力学的に溶解しておらず、いわゆる分散状態で存在している系の場合にも、ここでは水系溶媒という言葉を使用する。また「25℃相

対湿度 60%における平衡含水率」とは、25℃相対湿度 60%の雰囲気下で調湿平衡にあるポリマーの質量  $W_1$  と 25℃で絶乾状態にあるポリマーの質量  $W_0$  を用いて以下のように表すことができる。

25℃相対湿度 60%における平衡含水率 =  $\{(W_1 - W_0) / W_0\} \times 100$  (質量%)

含水率の定義と測定法については、例えば高分子工学講座 14、高分子材料試験法 (高分子学会編、地人書館) を参考にすることができる。バインダーポリマーの 25℃相対湿度 60%における平衡含水率は 2 質量%以下であることが好ましいが、より好ましくは 0.01 質量% ~ 1.5 質量%、さらに好ましくは 0.02 質量% ~ 1 質量%が望ましい。

【0088】本発明においては水系溶媒に分散可能なポリマーが特に好ましい。分散状態の例としては、水不溶性疎水性ポリマーの微粒子が分散しているラテックスやポリマー分子が分子状態またはミセルを形成して分散しているものなどがあるが、いずれも好ましい。分散粒子の平均粒径は 1 ~ 50000 nm、より好ましくは 5 ~ 1000 nm 程度の範囲が好ましい。分散粒子の粒径分布に関しては特に制限は無く、広い粒径分布を持つものでも単分散の粒径分布を持つものでもよい。

【0089】本発明において水系溶媒に分散可能なポリマーの好ましい態様としては、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ゴム系樹脂 (例えば SBR 樹脂)、ポリウレタン樹脂、塩化ビニル樹脂、酢酸ビニル樹脂、塩化ビニリデン樹脂、ポリオレフィン樹脂等の疎水性ポリマーを好ましく用いることができる。これらポリマーとしては直鎖のポリマーでも枝分かれしたポリマーでもまた架橋されたポリマーでもよいし、単一のモノマーが重合したいわゆるホモポリマーでもよいし、2 種類以上のモノマーが重合したコポリマーでもよい。コポリマーの場合はランダムコポリマーでも、ブロックコポリマーでもよい。これらポリマーの分子量は数平均分子量で 5000 ~ 1000000、好ましくは 10000 ~ 200000 がよい。分子量が小さすぎるものは画像形成層の力学強度が不十分であり、大きすぎるものは成膜性が悪く好ましくない。

【0090】好ましいポリマーラテックスの具体例としては以下のものを挙げるることができる。以下では原料モノマーを用いて表し、括弧内の数値は質量%、分子量は数平均分子量である。

P-1; -MMA(70)-EA(27)-MAA(3)-のラテックス (分子量 37000)

P-2; -MMA(70)-2EHA(20)-St(5)-AA(5)-のラテックス (分子量 40000)

P-3; -St(50)-Bu(47)-MAA(3)-のラテックス (分子量 45000)

P-4; -St(68)-Bu(29)-AA(3)-のラテックス (分子量 60000)

P-5; -St(70)-Bu(27)-IA(3)-のラテックス (分子量 20000)

P-6; -St(75)-Bu(24)-AA(1)-のラテックス (分子量 108000)

P-7; -St(60)-Bu(35)-DVB(3)-MAA(2)-のラテックス (分子量 150000)

P-8; -St(70)-Bu(25)-DVB(2)-AA(3)-のラテックス (分子量 280000)

P-9; -VC(50)-MMA(20)-EA(20)-AN(5)-AA(5)-のラテックス (分子量 80000)

P-10; -VDC(85)-MMA(5)-EA(5)-MAA(5)-のラテックス (分子量 67000)

P-11; -Et(90)-MAA(10)-のラテックス (分子量 12000)

P-12; -St(70)-2EHA(27)-AA(3)-のラテックス (分子量 130000)

P-13; -MMA(63)-EA(35)-AA(2)-のラテックス (分子量 33000)

【0091】上記構造の略号は以下のモノマーを表す。MMA; メチルメタクリレート, EA; エチルアクリレート, MAA; メタクリル酸, 2EHA; 2エチルヘキシルアクリレート, St; スチレン, Bu; ブタジエン, AA; アクリル酸, DVB; ジビニルベンゼン, VC; 塩化ビニル, AN; アクリロニトリル, VDC; 塩化ビニリデン, Et; エチレン, IA; イタコン酸。

【0092】以上に記載したポリマーラテックスは市販もされていて、以下のようなポリマーが利用できる。アクリル樹脂の例としては、セビアン A-4635, 46583, 4601 (以上ダイセル化学工業 (株) 製)、Nipol Lx811, 814, 821, 820, 857 (以上日本ゼオン (株) 製) など、ポリエステル樹脂の例としては、FINETEX ES650, 611, 675, 850 (以上大日本インキ化学 (株) 製)、WD-size, WMS (以上イーストマンケミカル製) など、ポリウレタン樹脂の例としては、HYDRAN AP10, 20, 30, 40 (以上大日本インキ化学 (株) 製) など、ゴム系樹脂の例としては、LACSTAR 7310K, 3307B, 4700H, 7132C (以上大日本インキ化学 (株) 製)、Nipol Lx416, 410, 438C, 2507 (以上日本ゼオン (株) 製) など、塩化ビニル樹脂の例としては、G351, G576 (以上日本ゼオン (株) 製) など、塩化ビニリデン樹脂の例としては、L502, L513 (以上旭化成工業 (株) 製) など、オレフィン樹脂の例としては、ケミパール S120, SA100 (以上三井石油化学 (株) 製) などを挙げるることができる。これらのポリマーラテックスは単独で用いてもよいし、必要に応じて 2 種以上ブレンドしてもよい。

【0093】本発明に用いられるポリマーラテックスとしては、特に、スチレン-ブタジエン共重合体のラテッ

クスが好ましい。スチレン-ブタジエン共重合体におけるスチレンのモノマー単位とブタジエンのモノマー単位との質量比は40:60~95:5であることが好ましい。また、スチレンのモノマー単位とブタジエンのモノマー単位との共重合体に占める割合は60~99質量%であることが好ましい。好ましい分子量の範囲は前記と同様である。本発明に用いることが好ましいスチレン-ブタジエン共重合体のラテックスとしては、前記のP-3~P-8、市販品であるLACSTAR-3307B、7132C、Nipol Lx416等が挙げられる。

【0094】本発明の熱現像感光材料の有機銀塩含有層には必要に応じてゼラチン、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシメチルセルロースなどの親水性ポリマーを添加してもよい。これらの親水性ポリマーの添加量は有機銀塩含有層の全バインダーの30質量%以下、より好ましくは20質量%以下が好ましい。本発明における有機銀塩含有層（即ち、画像形成層）は、ポリマーラテックスとを用いて形成されたものが好ましい。有機銀塩含有層のバインダーの量は、全バインダー/有機銀塩の質量比が1/10~10/1、更には1/5~4/1の範囲が好ましい。また、このような有機銀塩含有層は、通常、感光性銀塩である感光性ハロゲン化銀が含有された画像形成層（感光性層、乳剤層）でもあり、このような場合の、全バインダー/ハロゲン化銀の質量比は400~5、より好ましくは200~100の範囲が好ましい。画像形成層の全バインダー量は0.2~30g/m<sup>2</sup>、より好ましくは1~15g/m<sup>2</sup>の範囲が好ましい。画像形成層には架橋のための架橋剤、塗布性改良のための界面活性剤などを添加してもよい。

【0095】本発明において感光材料の有機銀塩含有層塗布液の溶媒（ここでは簡単のため、溶媒と分散媒をあわせて溶媒と表す）は、水を30質量%以上含む水系溶媒である。水以外の成分としてはメチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ジメチルホルムアミド、酢酸エチルなど任意の水混和性有機溶媒を用いてよい。塗布液の溶媒の水含有率は50質量%以上、より好ましくは70質量%以上が好ましい。好ましい溶媒組成の例を挙げると、水/メチルアルコール=90/10、水/メチルアルコール=70/30、水/メチルアルコール/ジメチルホルムアミド=80/15/5、水/メチルアルコール/エチルセロソルブ=85/10/5、水/メチルアルコール/イソプロピルアルコール=85/10/5などがある（数値は質量%）。

【0096】本発明に用いることのできるカブリ防止剤、安定剤および安定剤前駆体特開平10-62899号公報の段落番号[0070]、欧州特許公開EP第0803764A1号公報の第20ページ第57行~第2

1ページ第7行に記載の特許のものが挙げられる。また、本発明に好ましく用いられるカブリ防止剤は有機ハロゲン化合物であり、これらについては、特開平11-65021号公報の段落番号[0111]~[0112]に記載の特許に開示されているものが挙げられる。特に特願平11-87297号明細書の式(P)で表される有機ハロゲン化合物、特開平10-339934号公報の一般式(II)で表される有機ポリハロゲン化合物（具体的にはトリブロモメチルナフチルスルホン、トリブロモメチルフェニルスルホン、トリブロモメチル(4-(2,4,6-トリメチルフェニルスルホニル)フェニル)スルホン等）が好ましい。

【0097】カブリ防止剤を感光材料に含有せしめる方法としては、前記還元剤の含有方法に記載の方法が挙げられ、有機ポリハロゲン化合物についても固体微粒子分散物で添加することが好ましい。その他のカブリ防止剤としては特開平11-65021号公報段落番号[0113]の水銀(II)塩、同号公報段落番号[0114]の安息香酸類、特願平11-87297号明細書の式(Z)で表されるサリチル酸誘導体、特願平11-23995号明細書の式(S)で表されるホルマリンスカベンジャー化合物が挙げられる。

【0098】本発明における熱現像感光材料はカブリ防止を目的としてアゾリウム塩を含有しても良い。アゾリウム塩としては、特開昭59-193447号公報記載の一般式(XI)で表される化合物、特公昭55-12581号公報記載の化合物、特開昭60-153039号公報記載の一般式(II)で表される化合物が挙げられる。アゾリウム塩は感光材料のいかなる部位に添加しても良いが、添加層としては画像形成層を有する面の層に添加することが好ましく、有機銀塩含有層に添加することがさらに好ましい。アゾリウム塩の添加時期としては塗布液調製のいかなる工程で行っても良く、有機銀塩含有層に添加する場合は有機銀塩調製時から塗布液調製のいかなる工程でも良いが有機銀塩調製後から塗布直前が好ましい。アゾリウム塩の添加法としては粉末、溶液、微粒子分散物などいかなる方法で行っても良い。また、増感色素、還元剤、色調剤など他の添加物と混合した溶液として添加しても良い。本発明においてアゾリウム塩の添加量としてはいかなる量でも良いが、銀1モル当たり $1 \times 10^{-6}$ モル~2モルが好ましく、 $1 \times 10^{-3}$ モル~0.5モルがさらに好ましい。

【0099】本発明には現像を抑制あるいは促進させ現像を制御するため、分光増感効率を向上させるため、現像前後の保存性を向上させるためなどにメルカプト化合物、ジスルフィド化合物、チオン化合物を含有させることができ、特開平10-62899号公報の段落番号[0067]~[0069]、特開平10-186572号公報の一般式(I)で表される化合物及びその具体例として段落番号[0033]~[0052]、欧州特

許公開EP第0803764A1号公報の第20ページ第36～56行、特願平11-273670号明細書等に記載されている。中でもメルカプト置換複素芳香族化合物が好ましい。

【0100】本発明においては、ホスホリル基を有する化合物を用いることが好ましく、ホスフィンオキシド類が特に好ましい。具体的には、トリフェニルホスフィンオキシド、トリ-（4-メチルフェニル）ホスフィンオキシド、トリ-（4-メトキシフェニル）ホスフィンオキシド、トリ-（*tert*-ブチルフェニル）ホスフィンオキシド、トリ-（3-メチルフェニル）ホスフィンオキシド、トリオクチルホスフィンオキシド等が挙げられる。ホスホリル基を有する化合物は、還元剤、ポリハロゲン化合物と同様な方法で感光材料中に導入することができる。ホスホリル基を有する化合物は還元剤の添加量比（モル比）に対して0.1～1.0の範囲が好ましく、0.1～2.0の範囲がより好ましい。さらに好ましくは0.2～1.0の範囲である。

【0101】本発明の熱現像感光材料では色調剤の添加が好ましく、色調剤については、特開平10-62899号公報の段落番号[0054]～[0055]、欧州特許公開EP第0803764A1号公報の第21ページ第23～48行、特願平10-213487号明細書に記載されており、特に、フタラジノン、フタラジノン誘導体もしくは金属塩、または4-（1-ナフチル）フタラジノン、6-クロロフタラジノン、5,7-ジメトキシフタラジノンおよび2,3-ジヒドロ-1,4-フタラジンジオンなどの誘導体；フタラジノンとフタル酸誘導体（例えば、フタル酸、4-メチルフタル酸、4-ニトロフタル酸およびテトラクロロ無水フタル酸など）との組合せ；フタラジン類（フタラジン、フタラジン誘導体もしくは金属塩、または4-（1-ナフチル）フタラジン、6-イソプロピルフタラジン、6-*tert*-ブチルフタラジン、6-クロロフタラジン、5,7-ジメトキシフタラジンおよび2,3-ジヒドロフタラジンなどの誘導体）；フタラジン類とフタル酸誘導体（例えば、フタル酸、4-メチルフタル酸、4-ニトロフタル酸およびテトラクロロ無水フタル酸など）との組合せが好ましく、特にフタラジン類とフタル酸誘導体の組合せが好ましい。

【0102】画像形成層に用いることのできる可塑剤および潤滑剤については特開平11-65021号公報段落番号[0117]、超硬調画像形成のための超硬調化剤については、同号公報段落番号[0118]、特開平11-223898号公報段落番号[0136]～[0193]、特願平11-87297号明細書の式

(H)、式(1)～(3)、式(A)、(B)の化合物、特願平11-91652号明細書記載の一般式(II I)～(V)の化合物（具体的化合物：化21～化2

4）、硬調化促進剤については特開平11-65021

号公報段落番号[0102]、特開平11-223898号公報段落番号[0194]～[0195]に記載されている。造核剤の添加方法や量については特開平11-223898号公報段落番号[0182]～[0183]に記載されている。蟻酸や蟻酸塩を強いかわらせ物質として用いるには、感光性ハロゲン化銀を含有する画像形成層を有する側に銀1モル当たり5ミリモル以下、さらには1ミリモル以下で含有することが好ましい。

【0103】本発明の熱現像感光材料で造核剤を用いる場合には五酸化二リンが水和してできる酸またはその塩を併用して用いることが好ましい。五酸化二リンが水和してできる酸またはその塩としては、メタリン酸

(塩)、ピロリン酸(塩)、オルトリン酸(塩)、三リン酸(塩)、四リン酸(塩)、ヘキサメタリン酸(塩)などを挙げるができる。特に好ましく用いられる五酸化二リンが水和してできる酸またはその塩としては、オルトリン酸(塩)、ヘキサメタリン酸(塩)を挙げるができる。具体的な塩としてはオルトリン酸ナトリウム、オルトリン酸二水素ナトリウム、ヘキサメタリン酸ナトリウム、ヘキサメタリン酸アンモニウムなどがある。五酸化二リンが水和してできる酸またはその塩の使用量（感光材料1m<sup>2</sup>あたりの塗布量）は感度やカブリなどの性能に合わせて所望の量でよいが、0.1～500mg/m<sup>2</sup>が好ましく、0.5～1000mg/m<sup>2</sup>がより好ましい。

【0104】本発明における熱現像感光材料は画像形成層の付着防止などの目的で表面保護層を設けることができる。表面保護層については、特開平11-65021号公報段落番号[0119]～[0120]に記載されている。表面保護層のバインダーとしてはゼラチンが好ましいがポリビニルアルコール(PVA)を用いることも好ましい。PVAとしては、完全けん化物のPVA-105、部分けん化物のPVA-205、PVA-335、変性ポリビニルアルコールのMP-203（以上、クラレ（株）製の商品名）などが挙げられる。保護層（1層当たり）のポリビニルアルコール塗布量（支持体1m<sup>2</sup>当たり）としては0.3～4.0g/m<sup>2</sup>が好ましく、0.3～2.0g/m<sup>2</sup>がより好ましい。

【0105】特に寸法変化が問題となる印刷用途に本発明の熱現像感光材料を用いる場合には、保護層やバック層にもポリマーラテックスを用いることが好ましい。このようなポリマーラテックスについては「合成樹脂エマルジョン（奥田平、稲垣寛編集、高分子刊行会発行（1978）」、「合成ラテックスの応用（杉村孝明、片岡靖男、鈴木聡一、笠原啓司編集、高分子刊行会発行（1993）」、「合成ラテックスの化学（室井宗一著、高分子刊行会発行（1970）」などにも記載され、具体的にはメチルメタクリレート（33.5質量%）／エチルアクリレート（50質量%）／メタクリル酸（16.5質量%）コポリマーのラテックス、メチル

メタクリレート（47.5質量%）／ブタジエン（47.5質量%）／イタコン酸（5質量%）コポリマーのラテックス、エチルアクリレート／メタクリル酸のコポリマーのラテックス、メチルメタクリレート（58.9質量%）／2-エチルヘキシルアクリレート（25.4質量%）／スチレン（8.6質量%）／2-ヒドロキシエチルメタクリレート（5.1質量%）／アクリル酸

（2.0質量%）コポリマーのラテックス、メチルメタクリレート（64.0質量%）／スチレン（9.0質量%）／ブチルアクリレート（20.0質量%）／2-ヒドロキシエチルメタクリレート（5.0質量%）／アクリル酸（2.0質量%）コポリマーのラテックスなどが挙げられる。さらに、保護層用のバインダーとして、特願平11-6872号明細書のポリマーラテックスの組み合わせ、特願平11-143058号明細書の段落番号[0021]～[0025]に記載の技術、特願平11-6872号明細書の段落番号[0027]～[0028]に記載の技術、特願平10-199626号明細書の段落番号[0023]～[0041]に記載の技術を適用してもよい。保護層のポリマーラテックスの比率は全バインダーの10質量%～90質量%が好ましく、特に20質量%～80質量%が好ましい。保護層（1層当たり）の全バインダー（水溶性ポリマー及びラテックスポリマーを含む）塗布量（支持体1m<sup>2</sup>当たり）としては0.3～5.0g/m<sup>2</sup>が好ましく、0.3～2.0g/m<sup>2</sup>がより好ましい。

【0106】画像形成層塗布液の調製温度は30℃～65℃がよく、さらに好ましい温度は35℃～60℃未満、より好ましい温度は35℃～55℃である。また、ポリマーラテックス添加直後の画像形成層塗布液の温度が30℃～65℃で維持されることが好ましい。また、ポリマーラテックス添加前に還元剤と有機銀塩が混合されていることが好ましい。

【0107】本発明における有機銀塩含有流体または熱画像形成層塗布液は、いわゆるチキソトロピー流体であることが好ましい。チキソトロピー性とは剪断速度の増加に伴い、粘度が低下する性質を言う。本発明の粘度測定にはいかなる装置を使用してもよいが、レオメトリックスファーマーイースト株式会社製RFSフルードスペクトロメーターが好ましく用いられ25℃で測定される。ここで、本発明における有機銀塩含有流体もしくは熱画像形成層塗布液は剪断速度0.1S<sup>-1</sup>における粘度は400mPa・s～100,000mPa・sが好ましく、さらに好ましくは500mPa・s～20,000mPa・sである。また、剪断速度1000S<sup>-1</sup>においては1mPa・s～200mPa・sが好ましく、さらに好ましくは5mPa・s～80mPa・sである。

【0108】チキソトロピー性を発現する系は各種知られており高分子刊行会編「講座・レオロジー」、室井、森野共著「高分子ラテックス」（高分子刊行会発行）な

どに記載されている。流体がチキソトロピー性を発現させるには固体微粒子を多く含有することが必要である。また、チキソトロピー性を強くするには増粘線形高分子を含有させること、含有する固体微粒子の異方形でアスペクト比が大ききること、アルカリ増粘、界面活性剤の使用などが有効である。

【0109】本発明の熱現像写真用乳剤は、支持体上に一またはそれ以上の層で構成される。一層の構成は有機銀塩、ハロゲン化銀、現像剤およびバインダー、ならびに色調剤、被覆助剤および他の補助剤などの所望による追加の材料を含まなければならない。二層の構成は、第1画像形成層（通常は支持体に隣接した層）中に有機銀塩およびハロゲン化銀を含み、第2層または両層中にいくつかの他の成分を含まなければならない。しかし、全ての成分を含む単一画像形成層および保護トップコートを含んでなる二層の構成も考えられる。多色感光性熱現像写真材料の構成は、各色についてこれらの二層の組合せを含んでよく、また、米国特許第4,708,928号明細書に記載されているように単一層内に全ての成分を含んでいてもよい。多染料多色感光性熱現像写真材料の場合、各画像形成層は、一般に、米国特許第4,460,681号明細書に記載されているように、各画像形成層の間に官能性もしくは非官能性のバリアー層を使用することにより、互いに区別されて保持される。

【0110】画像形成層には色調改良、レーザー露光時の干渉縞発生防止、イラジエーション防止の観点から各種染料や顔料（例えばC. I. Pigment Blue 60, C. I. Pigment Blue 64, C. I. Pigment Blue 15:6）を用いることができる。これらについては国際公開WO98/36322号公報、特開平10-268465号公報、同11-338098号公報等に詳細に記載されている。本発明の熱現像感光材料においては、アンチハレーション層を画像形成層に対して光源から遠い側に設けることができる。

【0111】熱現像感光材料は一般に、画像形成層（感光性層）に加えて非感光性層を有する。非感光性層は、その配置から（1）画像形成層の上（支持体よりも遠い側）に設けられる保護層、（2）複数の画像形成層の間や画像形成層と保護層の間に設けられる中間層、（3）画像形成層と支持体との間に設けられる下塗り層、

（4）画像形成層の反対側に設けられるバック層に分類できる。フィルター層は、（1）または（2）の層として感光材料に設けられる。アンチハレーション層は、（3）または（4）の層として感光材料に設けられる。

【0112】アンチハレーション層については特開平11-65021号公報段落番号[0123]～[0124]、特開平11-223898号公報、同9-230531号公報、同10-36695号公報、同10-104779号公報、同11-231457号公報、同1

1-352625号公報、同11-352626号公報等に記載されている。アンチハレーション層には、露光波長に吸収を有するアンチハレーション染料を含有する。露光波長が赤外域にある場合には赤外線吸収染料を用いればよく、その場合には可視域に吸収を有しない染料が好ましい。可視域に吸収を有する染料を用いてハレーション防止を行う場合には、画像形成後には染料の色が実質的に残らないようにすることが好ましく、熱現像の熱により消色する手段を用いることが好ましく、特に非感光性層に熱消色染料と塩基プレカーサーとを添加してアンチハレーション層として機能させることが好ましい。これらの技術については特開平11-231457号公報等に記載されている。

【0113】消色染料の添加量は、染料の用途により決定する。一般には、目的とする波長で測定したときの光学濃度（吸光度）が0.1を越える量で使用する。光学濃度は、0.2～2であることが好ましい。このような光学濃度を得るための染料の使用量は、一般に0.001～1g/m<sup>2</sup>程度である。なお、このように染料を消色すると、熱現像後の光学濃度を0.1以下に低下させることができる。二種類以上の消色染料を、熱消色型記録材料や熱現像感光材料において併用してもよい。同様に、二種類以上の塩基プレカーサーを併用してもよい。このような消色染料と塩基プレカーサーを用いる熱消色においては、特開平11-352626号公報に記載のような塩基プレカーサーと混合すると融点を3℃（deg）以上降下させる物質（例えば、ジフェニルスルホン、4-クロロフェニル（フェニル）スルホン）を併用することが熱消色性等の点で好ましい。

【0114】本発明においては、銀色調、画像の経時変化を改良する目的で300～450nmに吸収極大を有する着色剤を添加することができる。このような着色剤は、特開昭62-210458号公報、同63-104046号公報、同63-103235号公報、同63-208846号公報、同63-306436号公報、同63-314535号公報、特開平01-61745号公報、特願平11-276751号明細書などに記載されている。このような着色剤は、通常、0.1mg/m<sup>2</sup>～1g/m<sup>2</sup>の範囲で添加され、添加する層としては画像形成層の反対側に設けられるバック層が好ましい。

【0115】本発明における熱現像感光材料は、支持体の一方の側に少なくとも1層のハロゲン化銀乳剤を含む画像形成層（感光性層）を有し、他方の側にバック層を有する、いわゆる片面感光材料であることが好ましい。本発明において、搬送性改良のためにマット剤を添加することが好ましく、マット剤については、特開平11-65021号公報段落番号[0126]～[0127]に記載されている。マット剤は感光材料1m<sup>2</sup>当たりの塗布量で示した場合、好ましくは1～400mg/m<sup>2</sup>、より好ましくは5～300mg/m<sup>2</sup>である。ま

た、乳剤面のマット度は星屑故障が生じなければいかなるでも良いが、ベック平滑度が30秒～2000秒が好ましく、特に40秒～1500秒が好ましい。ベック平滑度は、日本工業規格（JIS）P8119「紙および板紙のベック試験器による平滑度試験方法」およびTAPPPI標準法T479により容易に求めることができる。

【0116】本発明においてバック層のマット度としてはベック平滑度が10～1200秒が好ましく、20秒～800秒が好ましく、さらに好ましくは40秒～500秒である。本発明において、マット剤は感光材料の最外面層もしくは最外面層として機能する層、あるいは外表面に近い層に含有されるのが好ましく、またいわゆる保護層として作用する層に含有されることが好ましい。本発明に適用することのできるバック層については特開平11-65021号公報段落番号[0128]～[0130]に記載されている。

【0117】本発明の熱現像感光材料は、熱現像処理前の膜面pHが6.0以下であることが好ましく、さらに好ましくは5.5以下である。その下限には特に制限はないが、3程度である。膜面pHの調節はフタル酸誘導体などの有機酸や硫酸などの不揮発性の酸、アンモニアなどの揮発性の塩基を用いることが、膜面pHを低減させるという観点から好ましい。特にアンモニアは揮発しやすく、塗布する工程や熱現像される前に除去できることから低膜面pHを達成する上で好ましい。なお、膜面pHの測定方法は、特願平11-87297号明細書の段落番号[0123]に記載されている。

【0118】画像形成層、保護層、バック層など各層には硬膜剤を用いても良い。硬膜剤の例としてはT. H. James著“THE THEORY OF THE PHOTOGRAPHIC PROCESS FOURTH EDITION”（Macmillan Publishing Co., Inc. 刊、1977年刊）77頁～87頁に記載の各方法があり、同書78頁など記載の多価金属イオン、米国特許4,281,060号明細書、特開平6-208193号公報などのポリイソシアネート類、米国特許4,791,042号明細書などのエポキシ化合物類、特開昭62-89048号公報などのビニルスルホン系化合物類が好ましく用いられる。

【0119】硬膜剤は溶液として添加され、この溶液の保護層塗布液中への添加時期は、塗布する180分前～直前、好ましくは60分前～10秒前であるが、混合方法及び混合条件については本発明の効果が十分に現れる限りにおいては特に制限はない。具体的な混合方法としては添加流量とコーターへの送液量から計算した平均滞留時間を所望の時間となるようにしたタンクでの混合する方法やN. Harnby、M. F. Edwards、A. W. Nienow著、高橋幸司訳“液体混合技術”（日刊工業新聞社刊、1989年）の第8章等に記載さ



れているスタチックミキサーなどを使用する方法がある。

【0120】本発明に適用できる界面活性剤については特開平11-65021号公報段落番号[0132]、溶剤については同号公報段落番号[0133]、支持体については同号公報段落番号[0134]、帯電防止又は導電層については同号公報段落番号[0135]、カラー画像を得る方法については同号公報段落番号[0136]に、滑り剤については特開平11-84573号公報段落番号[0061]～[0064]や特願平11-106881号明細書段落番号[0049]～[0062]記載されている。

【0121】透明支持体は二軸延伸時にフィルム中に残存する内部歪みを緩和させ、熱現像処理中に発生する熱収縮歪みをなくすために、130～185℃の温度範囲で熱処理を施したポリエステル、特にポリエチレンテレフタレートが好ましく用いられる。医療用の熱現像感光材料の場合、透明支持体は青色染料（例えば、特開平8-240877号公報実施例記載の染料-1）で着色されていてもよい、無着色でもよい。支持体には、特開平11-84574号公報の水溶性ポリエステル、同10-186565号公報のスチレンブタジエン共重合体、特願平11-106881号明細書段落番号[0063]～[0080]の塩化ビニリデン共重合体などの下塗り技術を適用することが好ましい。また、帯電防止層若しくは下塗りについて特開昭56-143430号公報、同56-143431号公報、同58-62646号公報、同56-120519号公報、特開平11-84573号公報の段落番号[0040]～[0051]、米国特許第5,575,957号明細書、特開平11-223898号公報の段落番号[0078]～[0084]に記載の技術を適用することができる。熱現像感光材料は、モノシート型（受像材料のような他のシートを使用せずに、熱現像感光材料上に画像を形成できる型）であることが好ましい。

【0122】熱現像感光材料には、さらに、酸化防止剤、安定化剤、可塑剤、紫外線吸収剤あるいは被覆助剤を添加してもよい。各種の添加剤は、感光性層（画像形成層）あるいは非感光性層のいずれかに添加する。それらについて国際公開WO98/36322号公報、欧州特許公開EP803764A1号公報、特開平10-186567号公報、同10-18568号公報等を参考にすることができる。

【0123】本発明における熱現像感光材料はいかなる方法で塗布されても良い。具体的には、エクストルージョンコーティング、スライドコーティング、カーテンコーティング、浸漬コーティング、ナイフコーティング、フローコーティング、または米国特許第2,681,294号明細書に記載の種類のホッパーを用いる押出コーティングを含む種々のコーティング操作が用いられ、S

tephen F. Kistler、Peter t M. Schweizer著“LIQUID FILM COATING”（CHAPMAN&HALL社刊、1997年）399頁～536頁記載のエクストルージョンコーティング、またはスライドコーティング好ましく用いられ、特に好ましくはスライドコーティングが用いられる。スライドコーティングに使用されるスライドコーターの形状の例は同書427頁のFigure 11 b. 1にある。また、所望により同書399頁～536頁記載の方法、米国特許第2,761,791号明細書および英国特許第837,095号明細書に記載の方法により2層またはそれ以上の層を同時に被覆することができる。

【0124】本発明の熱現像感光材料に用いることのできる技術としては、欧州特許公開EP803764A1号公報、欧州特許公開EP883022A1号公報、国際公開WO98/36322号公報、特開昭56-62648号公報、同58-62644号公報、特開平9-281637、同9-297367号公報、同9-304869号公報、同9-311405号公報、同9-329865号公報、同10-10669号公報、同10-62899号公報、同10-69023号公報、同10-186568号公報、同10-90823号公報、同10-171063号公報、同10-186565号公報、同10-186567号公報、同10-186569号公報～同10-186572号公報、同10-197974号公報、同10-197982号公報、同10-197983号公報、同10-197985号公報～同10-197987号公報、同10-207001号公報、同10-207004号公報、同10-221807号公報、同10-282601号公報、同10-288823号公報、同10-288824号公報、同10-307365号公報、同10-312038号公報、同10-339934号公報、同11-7100号公報、同11-15105号公報、同11-24200号公報、同11-24201号公報、同11-30832号公報、同11-84574号公報、同11-65021号公報、同11-109547号公報、同11-125880号公報、同11-129629号公報、同11-133536号公報～同11-133539号公報、同11-133542号公報、同11-133543号公報、同11-223898号公報も挙げられる。

【0125】本発明の熱現像感光材料はいかなる方法で現像されても良いが、通常イメージワイズに露光した熱現像感光材料を昇温して現像される。好ましい現像温度としては80～250℃であり、さらに好ましくは100～140℃である。現像時間としては1～180秒が好ましく、10～90秒がさらに好ましく、10～40秒が特に好ましい。

【0126】熱現像の方式としてはプレートヒーター方



式が好ましい。プレートヒーター方式による熱現像方式とは特開平11-133572号公報に記載の方法が好ましく、潜像を形成した熱現像感光材料を熱現像部に加熱手段に接触させることにより可視像を得る熱現像装置であって、前記加熱手段がプレートヒータからなり、かつ前記プレートヒータの一方の面に沿って複数の押えローラが対向配設され、前記押えローラと前記プレートヒータとの間に前記熱現像感光材料を通過させて熱現像を行うことを特徴とする熱現像装置である。プレートヒータを2～6段に分けて先端部については1～10℃程度温度を下げるのが好ましい。このような方法は特開昭54-30032号公報にも記載されており、熱現像感光材料に含有している水分や有機溶媒を系外に除外させることができ、また、急激に熱現像感光材料が加熱されることでの熱現像感光材料の支持体形状の変化を押さえることもできる。

【0127】本発明の熱現像感光材料はいかなる方法で露光されても良いが、露光光源としてレーザー光が好ましい。本発明によるレーザー光としては、ガスレーザー(Ar<sup>+</sup>、He-Ne)、YAGレーザー、色素レーザー、半導体レーザーなどが好ましい。また、半導体レーザーと第2高調波発生素子などを用いることもできる。好ましくは赤～赤外発光のガス若しくは半導体レーザーである。露光部及び熱現像部を備えた医療用のレーザーイメージャーとしては富士メディカルドライレーザーイメージャーFM-DP Lを挙げることができる。FM-DP Lに関しては、Fuji Medical Review No. 8, page 39～55に記載されており、それらの技術は本発明の熱現像感光材料のレーザーイメージャーとして適用することは言うまでもない。また、DICOM規格に適応したネットワークシステムとして富士メディカルシステムが提案した「AD network」の中でのレーザーイメージャー用の熱現像感光材料としても適用することができる。 \*

(下塗り支持体の作成)

(1) 下塗層塗布液の作成

処方1 (感光層側下塗り層用)

高松油脂(株)製ペスレジンA-515GB (30質量%溶液)

234 g

ポリエチレングリコールモノニルフェニルエーテル

(平均エチレンオキシド数=8.5 (10質量%溶液)

21.5 g

綜研化学(株)製 MP-1000

(ポリマー微粒子、平均粒径0.4 μm)

0.91 g

蒸留水

744 ml

【0133】

処方2 (バック面第1層用)

ブタジエンスチレン共重合体ラテックス

158 g

(固形分40質量%、ブタジエン/スチレン質量比=32/68)

2,4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-S-トリアジンナトリウム塩

8質量%水溶液

20 g

\*【0128】本発明の熱現像感光材料は、銀画像による黑白画像を形成し、医療診断用の熱現像感光材料、工業写真用熱現像感光材料、印刷用熱現像感光材料、COM用の熱現像感光材料として使用されることが好ましい。

【0129】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容、処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り適宜変更することができる。したがって、本発明の範囲は以下に示す具体例に限定されるものではない。

【0130】<実施例1>

《PET支持体の作成》テレフタル酸とエチレングリコールを用い、常法に従い固有粘度IV=0.66(フェノール/テトラクロロエタン=6/4(質量比)中25℃で測定)のPETを得た。これをペレット化した後130℃で4時間乾燥し、300℃で溶融後T型ダイから押し出して急冷し、熱固定後の膜厚が175 μmになるような厚みの未延伸フィルムを作成した。これを、周速の異なるロールを用い3.3倍に縦延伸、ついでテンターで4.5倍に横延伸を実施した。この時の温度はそれぞれ、110℃、130℃であった。この後、240℃で20秒間熱固定後これと同じ温度で横方向に4%緩和した。この後テンターのチャック部をスリットした後、両端にナール加工を行い、4 kg/cm<sup>2</sup>で巻き取り、厚み175 μmのロールを得た。

【0131】(表面コロナ処理)ピラー社製ソリッドステートコロナ処理機6KVAモデルを用い、支持体の両面を室温下において20m/分で処理した。この時の電流、電圧の読み取り値から、支持体には0.375 kV・A・分/m<sup>2</sup>の処理がなされていることがわかった。この時の処理周波数は9.6 kHz、電極と誘電体ロールのギャップクリアランスは1.6 mmであった。

【0132】

47

ラウリルベンゼンスルホン酸ナトリウムの1質量%水溶液  
蒸留水

48

10 ml  
854 ml

【0134】

処方3 (バック面側第2層用)

SnO<sub>2</sub>/SbO

(9/1質量比、平均粒径0.038 μm、17質量%分散物) 84 g  
ゼラチン (10%水溶液) 89.2 g  
信越化学 (株) 製 メトロゾTC-5 (2%水溶液) 8.6 g  
綜研化学 (株) 製 MP-1000 (ポリマー微粒子) 0.01 g  
ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムの1質量%水溶液 10 ml  
NaOH (1%) 6 ml  
プロキセル (ICI社製) 1 ml  
蒸留水 805 ml

【0135】 (下塗り支持体の作成) 上記厚さ175 μmの2軸延伸ポリエチレンテレフタレート支持体の両面それぞれに、上記コロナ放電処理を施した後、片面 (感光性層面) に下塗り塗布液処方1をワイヤーバーでウェット塗布量が6.6 ml/m<sup>2</sup> (片面当たり) になるように塗布して180℃で5分間乾燥し、ついでこの裏面 (バック面) に下塗り塗布液処方2をワイヤーバーでウェット塗布量が5.7 ml/m<sup>2</sup>になるように塗布して180℃で5分間乾燥し、更に裏面 (バック面) に下塗り塗布液処方3をワイヤーバーでウェット塗布量が7.7 ml/m<sup>2</sup>になるように塗布して180℃で6分間乾燥して下塗り支持体を作成した。

【0136】《バック面塗布液の調製》

(塩基プレカーサーの固体微粒子分散液 (a) の調製)

塩基プレカーサー化合物11を64 g、ジフェニルスルフォンを28 gおよび花王 (株) 製界面活性剤デモールN10 gを蒸留水220 mlと混合し、混合液をサンドミル (1/4 Gallonサンドグラインダーミル、アイメックス (株) 製) を用いてビーズ分散し、平均粒子径0.2 μmの、塩基プレカーサー化合物の固体微粒子分散液 (a) を得た。

【0137】 (染料固体微粒子分散液の調製) シアニン染料化合物13を9.6 gおよびP-ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム5.8 gを蒸留水305 mlと混合し、混合液をサンドミル (1/4 Gallonサンドグラインダーミル、アイメックス (株) 製) を用いてビーズ分散して平均粒子径0.2 μmの染料固体微粒子分散液を得た。

【0138】 (ハレーション防止層塗布液の調製) ゼラチン17 g、ポリアクリルアミド9.6 g、上記塩基プレカーサーの固体微粒子分散液 (a) 70 g、上記染料固体微粒子分散液56 g、ポリメチルメタクリレート微粒子 (平均粒子サイズ6.5 μm) 1.5 g、ベンゾイソチアゾリノン0.03 g、ポリエチレンスルホン酸ナトリウム2.2 g、青色染料化合物14を0.2 g、黄色染料化合物15を3.9 g、水を844 ml混合し、ハレーション防止層塗布液を調製した。

【0139】 (バック面保護層塗布液の調製) 容器を40℃に保温し、ゼラチン50 g、ポリスチレンスルホン酸ナトリウム0.2 g、N,N-エチレンビス (ビニルスルホンアセトアミド) 2.4 g、tert-オクチルフェノキシエトキシエタンスルホン酸ナトリウム1 g、ベンゾイソチアゾリノン30 mg、N-パーフルオロオクチルスルホニル-N-プロピルアラニンカリウム塩37 mg、ポリエチレングリコールモノ (N-パーフルオロオクチルスルホニル-N-プロピル-2-アミノエチル) エーテル [エチレンオキシド平均重合度15] 0.15 g、C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>SO<sub>3</sub>K 32 mg、C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>SO<sub>2</sub>N (C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>) (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>4</sub> (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-SO<sub>3</sub>Na 64 mg、アクリル酸/エチルアクリレート共重合体 (共重合質量比5/95) 8.8 g、エアロゾールOT (アメリカンサイアナミド社製) 0.6 g、流動パラフィン乳化物を流動パラフィンとして1.8 g、水を950 ml混合してバック面保護層塗布液とした。

【0140】《ハロゲン化銀乳剤の調製》

(乳剤1の調製) 蒸留水1421 mlに1質量%臭化カリウム溶液3.1 mlを加え、さらに0.5 mol/L濃度の硫酸を3.5 ml、フタル化ゼラチン31.7 gを添加した液をチタンコートしたステンレス製反応壺中で攪拌しながら、34℃に液温を保ち、硝酸銀22.2 gに蒸留水を加え95.4 mlに希釈した溶液Aと臭化カリウム15.9 gを蒸留水にて容量97.4 mlに希釈した溶液Bを一定流量で45秒間かけて全量添加した。その後3.5質量%の過酸化水素水溶液を10 ml添加し、さらにベンツイミダゾールの10質量%水溶液を10.8 ml添加した。さらに、硝酸銀51.86 gに蒸留水を加え317.5 mlに希釈した溶液Cと臭化カリウム45.8 gを蒸留水にて容量400 mlに希釈した溶液Dを、溶液Cは一定流量で20分間かけて全量添加し、溶液DはpAgを8.1に維持しながらコントロールダブルジェット法で添加した。0.5 mol/L濃度の硫酸を用いてpHを3.8に調整し、攪拌を止め、沈降/脱塩/水洗工程を行った。1 mol/L濃度の水酸化ナトリウムを用いてpH5.9に調整し、pA

g 8. 0のハロゲン化銀分散物を作成した。

【0141】上記ハロゲン化銀分散物を攪拌しながら38℃に維持して、0.34質量%の1, 2-ベンゾイソチアゾリン-3-オンのメタノール溶液を5ml加え、40分後に分光増感色素Aのメタノール溶液を銀1モル当たり $1 \times 10^{-3}$ モル加え、1分後に47℃に昇温した。昇温の20分後にベンゼンチオスルホン酸ナトリウムをメタノール溶液で銀1モルに対して $7.6 \times 10^{-5}$ モル加え、さらに5分後にテルル増感剤Bをメタノール溶液で銀1モル当たり $1.9 \times 10^{-4}$ モル加えて91分間熟成した。N, N'-ジヒドロキシーN'-ジェチルメラミンの0.8質量%メタノール溶液1.3mlを加え、さらに4分後に、5-メチル-2-メルカプトベンゾイミダゾールをメタノール溶液で銀1モル当たり $3.7 \times 10^{-3}$ モル及び1-フェニル-2-ヘプチル-5-メルカプト-1, 3, 4-トリアゾールをメタノール溶液で銀1モルに対して $4.9 \times 10^{-3}$ モル添加して、ハロゲン化銀乳剤1を作成した。

【0142】(乳剤2の調製)乳剤1において溶液Cの添加終了5秒後に六シアン化鉄(II)カリウム水溶液を\*20

乳剤	沃化銀比率 mol%	添加剤 (添加量: mol/mol Ag)	粒子サイズ ( $\mu\text{m}$ )	備考
1	0.0	—	0.051	比較例
2	0.0	$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ( $3 \times 10^{-4}$ )	0.046	"
3	2.5	—	0.048	"
4	2.5	$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ( $3 \times 10^{-4}$ )	0.043	本発明
5	2.5	$\text{K}_4[\text{Ru}(\text{CN})_6]$ ( $3 \times 10^{-4}$ )	0.043	"

【0144】《塗布液用乳剤Aの調製》ハロゲン化銀乳剤1～5をそれぞれ溶解し、ベンゾチアゾリウムヨダイトを1質量%水溶液にて銀1モル当たり $7 \times 10^{-3}$ モル添加した。

【0145】《りん片状脂肪酸銀塩の調製》ベヘン酸(ヘンケル社製、製品名Edenor C22-85R)87.6kg、蒸留水423リットル、5mol/LのNaOH水溶液49.2リットル、tert-ブタノール120リットルを混合し、75℃にて1時間攪拌し反応させ、ベヘン酸ナトリウム溶液を得た。別に、硝酸銀40.4kgの水溶液206.2リットル(pH 4.0)を用意し、10℃にて保温した。635リットルの蒸留水と30リットルのtert-ブタノールを入れた反応容器を30℃に保温し、攪拌しながら先のベヘン酸ナトリウム溶液の全量と硝酸銀水溶液の全量を流量一定でそれぞれ62分10秒と60分かけて添加した。このとき、硝酸銀水溶液添加開始後7分20秒間は硝酸銀水溶液のみが添加されるようにし、そのあとベヘン酸ナトリウム溶液を添加開始し、硝酸銀水溶液の添加終了後9分30秒間はベヘン酸ナトリウム溶液のみが添加されるようにした。このとき、反応容器内の温度は30℃とし、液温度が一定になるように外温コントロールした。また、ベヘン酸ナトリウム溶液の添加系の配管は、

\*銀1モル当たり $3 \times 10^{-4}$ モル全量添加したこと以外は、乳剤1と同様にして粒子形成を行なった。

(乳剤3の調製)乳剤1において溶液BおよびDの沃化物イオンが2.5mol%になるように沃化カリウム水溶液を溶液BおよびDに添加したこと以外は乳剤1と同様にして粒子形成を行なった。

(乳剤4の調製)乳剤3において溶液Cの添加終了5秒後に六シアン化鉄(II)カリウム水溶液を銀1モル当たり $3 \times 10^{-4}$ モル全量添加したこと以外は、乳剤3と同様にして粒子形成を行なった。

(乳剤5の調製)乳剤3において溶液Cの添加終了5秒後に六シアン化ルテニウム(II)カリウム水溶液を銀1モル当たり $3 \times 10^{-4}$ モル全量添加したこと以外は、乳剤3と同様にして粒子形成を行なった。

【0143】作成した乳剤2～5は、いずれも後述するセンシトメトリーにおいて、最適な感度を与えるように化学増感および増感色素の量を調整した。粒子サイズを表1にまとめた。

【表1】

スチームトレースにより保温し、添加ノズル先端の出口の液温度が75℃になるようにスチーム開度を調製した。また、硝酸銀水溶液の添加系の配管は、2重管の外側に冷水を循環させることにより保温した。ベヘン酸ナトリウム溶液の添加位置と硝酸銀水溶液の添加位置は攪拌軸を中心として対称的な配置とし、また反応液に接触しないような高さに調製した。

【0146】ベヘン酸ナトリウム溶液を添加終了後、そのままの温度で20分間攪拌放置し、25℃に降温した。その後、吸引濾過で固形分を濾別し、固形分を濾過水の伝導度が $30 \mu\text{S}/\text{cm}$ になるまで水洗した。こうして脂肪酸銀塩を得た。得られた固形分は、乾燥させないでウェットケーキとして保管した。得られたベヘン酸銀粒子の形態を電子顕微鏡撮影により評価したところ、平均値で $a=0.14 \mu\text{m}$ 、 $b=0.4 \mu\text{m}$ 、 $c=0.6 \mu\text{m}$ 、平均アスペクト比5.2、平均球相当径 $0.52 \mu\text{m}$ 、球相当径の変動係数15%のりん片状の結晶であった。(a, b, cは本文の規定)

乾燥固形分100g相当のウェットケーキに対し、ポリビニルアルコール(商品名:PVA-217)7.4gおよび水を添加し、全体量を385gとしてからホモキサーにて予備分散した。次に予備分散済みの原液を分散機(商品名:マイクロフルイダイザーM-110S-

EH、マイクロフレイデックス・インターナショナル・コーポレーション製、G10Zインタラクシオンチャンバー使用)の圧力を $1750\text{ kg/cm}^2$ に調節して、三回処理し、ペヘン酸銀分散物を得た。冷却操作は蛇管式熱交換器をインタラクシオンチャンバーの前後に各々装着し、冷媒の温度を調節することで $18^\circ\text{C}$ の分散温度に設定した。

【0147】《還元剤の25質量%分散物の調製》還元剤として1, 1-ビス(2-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)-3, 5, 5-トリメチルヘキサノール10 kgと変性ポリビニルアルコール(クラレ(株)製、ポパールMP203)の20質量%水溶液10 kgに、水16 kgを添加して、良く混合してスラリーとした。このスラリーをダイアフラムポンプで送液し、平均直径0.5 mmのジルコニアビーズを充填した横型サンドミル(UVM-2:アイメックス(株)製)にて3時間30分分散したのち、ベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩0.2 gと水を加えて還元剤の濃度が25質量%になるように調製し、還元剤分散物を得た。こうして得た還元剤分散物に含まれる還元剤粒子はメジアン径 $0.42\text{ }\mu\text{m}$ 、最大粒子径 $2.0\text{ }\mu\text{m}$ 以下であった。得られた還元剤分散物は孔径 $10.0\text{ }\mu\text{m}$ のポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

【0148】《メルカプト化合物の10質量%分散物の調製》メルカプト化合物として1-フェニル-2-ヘプチル-5-メルカプト-1, 3, 4-トリアゾール5 kgと変性ポリビニルアルコール(クラレ(株)製ポパールMP203)の20質量%水溶液5 kgに、水8.3 kgを添加して、良く混合してスラリーとした。このスラリーをダイアフラムポンプで送液し、平均直径0.5 mmのジルコニアビーズを充填した横型サンドミル(UVM-2:アイメックス(株)製)にて6時間分散したのち、水を加えてメルカプト化合物の濃度が10質量%になるように調製し、メルカプト化合物の分散物を得た。こうして得た分散物に含まれるメルカプト化合物粒子はメジアン径 $0.40\text{ }\mu\text{m}$ 、最大粒子径 $2.0\text{ }\mu\text{m}$ 以下であった。得られたメルカプト化合物分散物は孔径 $10.0\text{ }\mu\text{m}$ のポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。また、使用直前に再度孔径 $10\text{ }\mu\text{m}$ のポリプロピレン製フィルターにてろ過した。

【0149】《有機ポリハロゲン化合物の20質量%分散物-1の調製》トリブロモメチルナフチルスルホン5 kgと変性ポリビニルアルコール(クラレ(株)製ポパールMP203)の20質量%水溶液2.5 kgと、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウムの20質量%水溶液213 gと、水10 kgを添加して、良く混合してスラリーとした。このスラリーをダイアフラムポンプで送液し、平均直径0.5 mmのジルコニアビー

ズを充填した横型サンドミル(UVM-2:アイメックス(株)製)にて5時間分散したのち、ベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩0.2 gと水を加えて有機ポリハロゲン化合物の濃度が20質量%になるように調製し、有機ポリハロゲン化合物分散物を得た。こうして得たポリハロゲン化合物分散物に含まれる有機ポリハロゲン化合物粒子はメジアン径 $0.36\text{ }\mu\text{m}$ 、最大粒子径 $2.0\text{ }\mu\text{m}$ 以下であった。得られた有機ポリハロゲン化合物分散物は孔径 $3.0\text{ }\mu\text{m}$ のポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

【0150】《有機ポリハロゲン化合物の25質量%分散物-2の調製》有機ポリハロゲン化合物の20質量%分散物-1と同様に、但し、トリブロモメチルナフチルスルホン5 kgの代わりにトリブロモメチル(4-(2, 4, 6-トリメチルフェニル)スルホン)フェニルスルホン5 kgを用い、分散し、この有機ポリハロゲン化合物が25質量%となるように希釈し、ろ過を行った。こうして得た有機ポリハロゲン化合物分散物に含まれる有機ポリハロゲン化合物粒子はメジアン径 $0.38\text{ }\mu\text{m}$ 、最大粒子径 $2.0\text{ }\mu\text{m}$ 以下であった。得られた有機ポリハロゲン化合物分散物は孔径 $3.0\text{ }\mu\text{m}$ のポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

【0151】《有機ポリハロゲン化合物の30質量%分散物-3の調製》有機ポリハロゲン化合物の20質量%分散物-1と同様に、但し、トリブロモメチルナフチルスルホン5 kgの代わりにトリブロモメチルフェニルスルホン5 kgを用い、20質量%MP203水溶液を5 kgとし、分散し、この有機ポリハロゲン化合物が30質量%となるように希釈し、ろ過を行った。こうして得た有機ポリハロゲン化合物分散物に含まれる有機ポリハロゲン化合物粒子はメジアン径 $0.41\text{ }\mu\text{m}$ 、最大粒子径 $2.0\text{ }\mu\text{m}$ 以下であった。得られた有機ポリハロゲン化合物分散物は孔径 $3.0\text{ }\mu\text{m}$ のポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。また、収納後、使用までは $10^\circ\text{C}$ 以下で保管した。

【0152】《フタラジン化合物の5質量%溶液の調製》8 kgのクラレ(株)製変性ポリビニルアルコールMP203を水174.57 kgに溶解し、次いでトリイソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウムの20質量%水溶液3.15 kgと6-イソプロピルフタラジンの70質量%水溶液14.28 kgを添加し、6-イソプロピルフタラジンの5質量%液を調製した。

【0153】《顔料の20質量%分散物の調製》C. I. Pigment Blue 60を64 gと花王(株)製デモールNを6.4 gに水250 gを添加し良く混合してスラリーとした。平均直径0.5 mmのジルコニアビーズ800 gを用意してスラリーと一緒にベッセルに入れ、分散機(1/4 G サンドグライNDERミル:アイメックス(株)製)にて25時間分散し顔料分

散物を得た。こうして得た顔料分散物に含まれる顔料粒子は平均粒径 $0.21\mu\text{m}$ であった。

【0154】《SBRラテックス40質量%の調製》下記のSBRラテックスを蒸留水で10倍に希釈したものをUF（限外濾過）—精製用モジュールFS03-FC-FUY03A1（ダイセン・メンブレン・システム（株））を用いてイオン伝導度が $1.5\text{mS}/\text{cm}$ になるまで希釈精製し、三洋化成（株）製サンデット-BLを0.22質量%になるよう添加した。更にNaOHと $\text{NH}_4\text{OH}$ を用いて $\text{Na}^+$ イオン： $\text{NH}_4^+$ イオン=1：2.3（モル比）になるように添加し、pH8.4に調整した。この時のラテックス濃度は40質量%であった。（SBRラテックス：-St（68）-Bu（29）-AA（3）-のラテックス）

平均粒径 $0.1\mu\text{m}$ 、濃度45%、 $25^\circ\text{C}$ 相対湿度60%における平衡含水率0.6質量%、イオン伝導度 $4.2\text{mS}/\text{cm}$ （イオン伝導度の測定は東亜電波工業（株）製伝導度計CM-30S使用しラテックス原液（40%）を $25^\circ\text{C}$ にて測定）、pH8.2

【0155】《画像形成層塗布液の調製》上記で得た顔料の20質量%水分散物を1.1g、ベヘン酸銀分散物103g、ポリビニルアルコールPVA-205（クラレ（株）製）の20質量%水溶液5g、上記25質量%還元剤分散物25g、有機ポリハロゲン化合物分散物-1、-2、-3を5：1：3（質量比）で総量16.3g、メルカプト化合物10%分散物6.2g、限外濾過（UF）精製しpH調整したSBRラテックス40質量%を106g、フタラジン化合物の5質量%溶液18mlを添加し、ハロゲン化銀乳剤A 10gを良く混合し、画像形成層（乳剤層、感光性層）塗布液を調製し、そのままコーティングダイへ $70\text{ml}/\text{m}^2$ となるように送液し、塗布した。上記画像形成層塗布液の粘度は東京計器のB型粘度計で測定して、 $40^\circ\text{C}$ （No. 1ローター、60rpm）で $85[\text{mPa}\cdot\text{s}]$ であった。レオメトリックスファーマー株式会社製RFSフルードスペクトロメーターを使用した $25^\circ\text{C}$ での塗布液の粘度は剪断速度が0.1、1、10、100、1000

[1/秒]においてそれぞれ1500、220、70、40、20 $[\text{mPa}\cdot\text{s}]$ であった。

【0156】《乳剤面中間層塗布液の調製》ポリビニルアルコールPVA-205（クラレ（株）製）の10質量%水溶液772g、顔料の20質量%分散物5.3g、メチルメタクリレート/スチレン/ブチルアクリレート/ヒドロキシエチルメタクリレート/アクリル酸共重合体（共重合質量比64/9/20/5/2）ラテックス27.5質量%液226gにエアロゾールOT（アメリカンサイアナミド社製）の5質量%水溶液を2ml、フタル酸二アンモニウム塩の20質量%水溶液を10.5ml、総量880gになるように水を加え、pHが7.5になるようにNaOHで調整して中間層塗布液

とし、 $10\text{ml}/\text{m}^2$ になるようにコーティングダイへ送液した。塗布液の粘度はB型粘度計 $40^\circ\text{C}$ （No. 1ローター、60rpm）で $21[\text{mPa}\cdot\text{s}]$ であった。

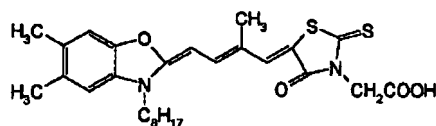
【0157】《乳剤面保護層第1層塗布液の調製》イナートゼラチン64gを水に溶解し、メチルメタクリレート/スチレン/ブチルアクリレート/ヒドロキシエチルメタクリレート/アクリル酸共重合体（共重合質量比64/9/20/5/2）ラテックス27.5質量%液80g、フタル酸の10質量%メタノール溶液を23ml、4-メチルフタル酸の10質量%水溶液23ml、 $0.5\text{mol}/\text{L}$ の硫酸を28ml、エアロゾールOT（アメリカンサイアナミド社製）の5質量%水溶液を5ml、フェノキシエタノール0.5g、ベンゾイソチアゾリノン0.1gを加え、総量750gになるように水を加えて塗布液とし、4質量%のクロムみょうばん26mlを塗布直前にスタチックミキサーで混合したものを $18.6\text{ml}/\text{m}^2$ になるようにコーティングダイへ送液した。塗布液の粘度はB型粘度計 $40^\circ\text{C}$ （No. 1ローター、60rpm）で $17[\text{mPa}\cdot\text{s}]$ であった。

【0158】《乳剤面保護層第2層塗布液の調製》イナートゼラチン80gを水に溶解し、メチルメタクリレート/スチレン/ブチルアクリレート/ヒドロキシエチルメタクリレート/アクリル酸共重合体（共重合質量比64/9/20/5/2）ラテックス27.5質量%液102g、N-パーフルオロオクチルスルホニル-N-プロピルアラニンカリウム塩の5質量%溶液を3.2ml、ポリエチレングリコールモノ（N-パーフルオロオクチルスルホニル-N-プロピル-2-アミノエチル）エーテル〔エチレンオキシド平均重合度=15〕の2質量%水溶液を32ml、エアロゾールOT（アメリカンサイアナミド社製）の5質量%溶液を23ml、ポリメチルメタクリレート微粒子（平均粒径 $0.7\mu\text{m}$ ）4g、ポリメチルメタクリレート微粒子（平均粒径 $6.4\mu\text{m}$ ）21g、4-メチルフタル酸1.6g、フタル酸4.8g、 $0.5\text{mol}/\text{L}$ 濃度の硫酸を44ml、ベンゾイソチアゾリノン10mgに総量650gとなるよう水を添加して、4質量%のクロムみょうばんと0.67質量%のフタル酸を含有する水溶液445mlを塗布直前にスタチックミキサーで混合したものを表面保護層塗布液とし、 $8.3\text{ml}/\text{m}^2$ になるようにコーティングダイへ送液した。塗布液の粘度はB型粘度計 $40^\circ\text{C}$ （No. 1ローター、60rpm）で $9[\text{mPa}\cdot\text{s}]$ であった。

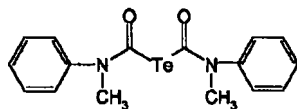
【0159】《熱現像感光材料の作成》上記の下塗り支持体のバック面側に、ハレーション防止層塗布液を固体微粒子染料の固形分塗布量が $0.04\text{g}/\text{m}^2$ となるように、またバック面保護層塗布液をゼラチン塗布量が $1.7\text{g}/\text{m}^2$ となるように同時重層塗布し、乾燥し、ハレーション防止バック層を作成した。バック面と反対

の面に下塗り面から画像形成層（ハロゲン化銀の塗布銀量  $0.14 \text{ g/m}^2$ ）、中間層、保護層第1層、保護層第2層の順番でスライドボード塗布方式にて同時重層塗布し、熱現像感光材料の試料を作成した。塗布は塗布速度  $160 \text{ m/min}$  で行い、コーティングダイ先端と支持体との間隔を  $0.10 \sim 0.30 \text{ mm}$  として、減圧室の圧力を大気圧に対して  $196 \sim 882 \text{ Pa}$  低く設定した。支持体は塗布前にイオン風にて除電した。引き続きチリングゾーンにて、乾球温度  $10 \sim 20^\circ\text{C}$  の風にて塗布液を冷却後、無接触搬送して、つまき式無接触乾燥 \* 10

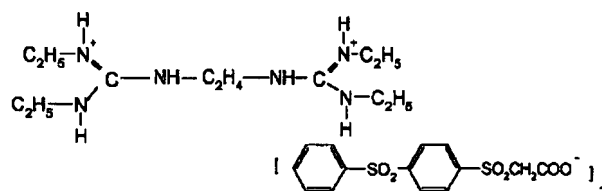
分光増感色素 A



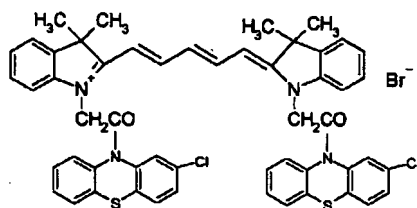
テルル増感剤 B



塩基プレカーサー化合物 11



シアニン染料化合物 13



【0161】

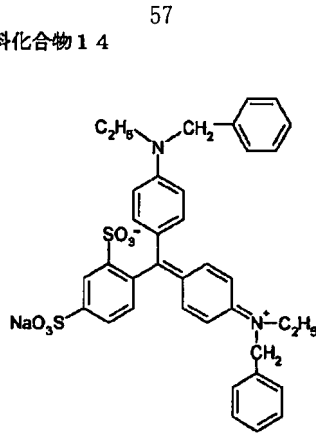
【化10】

\* 装置にて、乾球温度  $23 \sim 45^\circ\text{C}$ 、湿球温度  $15 \sim 21^\circ\text{C}$  の乾燥風で乾燥させた。乾燥後、 $25^\circ\text{C}$  で相対湿度  $40 \sim 60\%$  で調湿した後、膜面を  $70 \sim 90^\circ\text{C}$  になるように加熱した。加熱後、膜面を  $25^\circ\text{C}$  まで冷却した。作製された熱現像感光材料のマット度はベック平滑度で画像形成層面側が  $550$  秒、バック面が  $130$  秒であった。また、感光層面側の膜面の pH を測定したところ  $6.0$  であった。

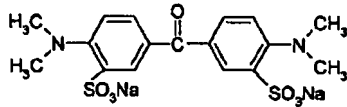
【0160】

【化9】

青色染料化合物14



黄色染料化合物15



【0162】(写真性能の評価) 富士メディカルドライ  
レーザーイメージャーFM-DP L (最大60mW  
(IIIB) 出力の660nm半導体レーザー搭載) にて 20  
写真材料を露光・熱現像(約120℃)し、得られた画\*

試料	乳剤	沃化銀比率 mol%	カブリ	感度	Dmax	光照射 画像保存性評価	備考
101	1	0	0.14	100	3.62	3	比較例
102	2	0	0.14	105	3.81	3	"
103	3	2.5	0.13	90	3.65	3	"
104	4	2.5	0.13	102	3.93	4	本発明
105	5	2.5	0.13	103	3.94	4	"

【0165】表2から、一般式(I)で表される六シア  
ノ金属錯体を沃臭化銀に用いることにより、粒子サイズ  
が小さく、Dmaxが高くなるとともに、低カブリで光  
照射画像保存性に優れた結果を得ることができた。

【0166】<実施例2>沃化物イオン濃度が5mol  
%の乳剤を用いて実施例1と同様に熱現像感光材料を調  
製して評価を行った。

(乳剤6の調製) 乳剤1において溶液BおよびDの沃化  
物イオンが5mol%になるように沃化カリウム水溶液  
を溶液BおよびDに添加したこと以外は乳剤1と同様に  
して粒子形成を行なった。

(乳剤7の調製) 乳剤6において溶液Cの添加終了5秒  
後に六シアン化鉄(II)カリウム水溶液を銀1mol当  
り $1 \times 10^{-4}$ mol全量添加したこと以外は、乳剤6と同※

\*像の評価を濃度計により行い、カブリ(Dmin)およ  
びDmaxを測定した。感度は、カブリより1.0高い  
濃度を与える露光量の比の逆数から求め、試料1を10  
0とした相対値で表した。結果を表2に示した。

【0163】(光照射画像保存性評価) 写真性評価と同  
様に露光現像した感光材料を、輝度1000ルクスの  
シャーカステン上に張り付け10日間放置した後の画像  
の様子を1~5までの5段階で目視評価した。

評価5 Dminおよび画像部がほとんど変化しな  
い。

評価4 Dminに変色はほとんどなく、画像部は微  
かに色調変化がある。

評価3 Dminおよび画像部に変色があるが実用的  
に許容される限界レベル。

評価2 Dminおよび画像部がかなり変色し、不  
可。

評価1 Dminの変色が著しく大きく濃度が上が  
り、不可。

結果を表2に示した。

【0164】

【表2】

※様にして粒子形成を行なった。

(乳剤8の調製) 乳剤6において溶液Cの添加終了5秒  
後に六シアン化鉄(II)カリウム水溶液を銀1mol当  
り $3 \times 10^{-4}$ mol全量添加したこと以外は、乳剤6と同  
様にして粒子形成を行なった。

(乳剤9の調製) 乳剤6において溶液Cの添加終了5秒  
後に六シアン化ルテニウム(II)カリウム水溶液を銀1  
mol当たり $3 \times 10^{-4}$ mol全量添加したこと以外は、乳  
剤6と同様にして粒子形成を行なった。

【0167】作成した乳剤6~8は、いずれも後述する  
センシトメトリーにおいて、最適な感度を与えるように  
化学増感および増感色素の量を調整した。粒子サイズを  
表3に示す。

【表3】

乳剤	沃化銀比率 mol%	添加剤 (添加量: mol/molAg)	粒子サイズ μm	備考
6	5.0	—	0.049	比較例
7	5.0	$K_4[Fe(CN)_6]$ ( $1 \times 10^{-4}$ )	0.042	本発明
8	5.0	$K_4[Fe(CN)_6]$ ( $3 \times 10^{-4}$ )	0.040	本発明
9	5.0	$K_4[Ru(CN)_6]$ ( $3 \times 10^{-4}$ )	0.040	"

【0168】上記乳剤を用いて、実施例1と同様の方法  
にしたがって熱現像感光材料を作製し、露光、現像して

実施例1と同じ評価を行った。結果を表4に示す。

【表4】

59					60		
試料	乳剤	沃化銀比率 mol%	カブリ	感度	Dmax	光照射 画像保存性評価	備考
106	6	5.0	0.14	75	3.71	4	比較例
107	7	5.0	0.13	98	3.92	5	本発明
108	8	5.0	0.13	101	3.98	5	"
109	9	5.0	0.13	100	3.98	5	"

表4から、沃化物イオンを5mol%にすることにより、さらに粒子サイズが小さくDmaxが高くなるとともに、低カブリで光照射画像保存性が良好な結果が得られた。

【0169】＜実施例3＞金属錯体を内部にドープしたハロゲン化銀粒子を用いて実施例1と同様に熱現像感光材料を調製して評価を行った。

（乳剤11の調製）実施例1の乳剤3において、六シアニ化鉄（II）カリウムを銀1モル当たり $1 \times 10^{-5}$ モル添加した溶液Dを用いてハロゲン化銀を調製したこと以外は、乳剤3と同様にして粒子形成を行なった。

（乳剤12の調製）実施例1の乳剤3において、六シアニ化ルテニウム（II）カリウムを銀1モル当たり $1 \times 10^{-5}$ モル添加した溶液Dを用いてハロゲン化銀を調製したこと以外は、乳剤3と同様にして粒子形成を行なった。

（乳剤13の調製）実施例1の乳剤3において、六塩化イリジウム（III）カリウムを銀1モル当たり $1 \times 10^{-4}$ モル含有した水溶液を、溶液Cおよび溶液Dを添加しはじめてから10分後に全量添加した添加したこと以外＊

＊は、乳剤3と同様にして粒子形成を行なった。

（乳剤14の調製）実施例1の乳剤4において、六シアニ化鉄（II）カリウムを銀1モル当たり $1 \times 10^{-5}$ モル添加した溶液Dを用いてハロゲン化銀を調製したこと以外は、乳剤4と同様にして粒子形成を行なった。

（乳剤15の調製）実施例1の乳剤4において、六シアニ化ルテニウム（II）カリウムを銀1モル当たり $1 \times 10^{-5}$ モル添加した溶液Dを用いてハロゲン化銀を調製したこと以外は、乳剤4と同様にして粒子形成を行なった。

（乳剤16の調製）実施例1の乳剤4において、六塩化イリジウム（III）カリウムを銀1モル当たり $1 \times 10^{-4}$ モル含有した水溶液を、溶液Cおよび溶液Dを添加しはじめてから10分後に全量添加した添加したこと以外は、乳剤4と同様にして粒子形成を行なった。

【0170】作成した乳剤11～16は、いずれも後述するセンチメートルにおいて、最適な感度を与えるように化学増感および増感色素の量を調整した。各粒子の詳細を表5にまとめた。

【表5】

乳剤	沃化銀比率 mol%	添加剤 (添加量: mol/mol Ag)	ドーパント (添加量: mol/mol Ag)	備考
11	2.5	—	$K_4[Fe(CN)_6] (1 \times 10^{-5})$	比較例
12	2.5	—	$K_4[Ru(CN)_6] (1 \times 10^{-5})$	"
13	2.5	—	$K_3[IrCl_6] (1 \times 10^{-4})$	"
14	2.5	$K_4[Fe(CN)_6] (3 \times 10^{-4})$	$K_4[Fe(CN)_6] (1 \times 10^{-5})$	本発明
15	2.5	$K_4[Fe(CN)_6] (3 \times 10^{-4})$	$K_4[Ru(CN)_6] (1 \times 10^{-5})$	"
16	2.5	$K_4[Fe(CN)_6] (3 \times 10^{-4})$	$K_3[IrCl_6] (1 \times 10^{-4})$	"

【0171】上記乳剤を用いて、実施例1と同様の方法にしたがって熱現像感光材料を作製し、露光、現像して※

※実施例1と同じ評価を行った。結果を表6に示す。

【表6】

試料	乳剤	沃化銀比率 mol%	カブリ	感度	Dmax	光照射 画像保存性評価	備考
111	11	2.5	0.14	94	3.67	3	比較例
112	12	2.5	0.14	95	3.66	3	"
113	13	2.5	0.14	100	3.65	3	"
114	14	2.5	0.13	106	3.95	4	本発明
115	15	2.5	0.14	105	3.94	4	"
116	16	2.5	0.13	112	3.94	4	"

表6から、さらに六シアノ金属錯体を粒子内部にドープすると高いDmaxと良好な光照射画像保存性を維持したまま高感化することができ、カブリも低かった。また、イリジウム錯体も高感化に効果があった。

【0172】＜実施例4＞粒子内部または粒子表面の沃化銀濃度を変えたハロゲン化銀粒子を用いて実施例1と

同様に熱現像感光材料を調製して評価を行った。

（乳剤21の調製）乳剤1において溶液Bの沃化物イオンが3.5mol%になり、かつ溶液Dの沃化物イオンが2.07mol%になるように沃化カリウム水溶液を溶液BおよびDにそれぞれ添加したこと以外は乳剤1と同様にして粒子形成を行なった。



61

(乳剤22の調製) 乳剤21において溶液Cの添加終了5秒後に六シアン化鉄(II)カリウム水溶液を銀1モル当たり $3 \times 10^{-4}$ モル全量添加したこと以外は乳剤21と同様にして粒子形成を行なった。

(乳剤23の調製) 乳剤1において溶液Bの沃化物イオンが1.33mol%になり、かつ溶液Dの沃化物イオンが3.0mol%になるように沃化カリウム水溶液を溶液BおよびDに添加したこと以外は乳剤1と同様にして粒子形成を行なった。

\*

62

(乳剤24の調製) 乳剤23において溶液Cの添加終了5秒後に六シアン化鉄(II)カリウム水溶液を銀1モル当たり $3 \times 10^{-4}$ モル全量添加したこと以外は乳剤23と同様にして粒子形成を行なった。

【0173】作成した乳剤21~24は、いずれも後述するセンシトメトリーにおいて、最適な感度を与えるように化学増感および増感色素の量を調整した。粒子サイズを表7にまとめた。

【表7】

乳剤	平均沃化銀 比率 mol%	内部沃化銀 比率 mol%	表面沃化銀 比率 mol%	添加剤 (添加量 : $\mu\text{m}$ mol/molAg)	粒子サイズ	備考
3	2.5	2.5	2.5	—	0.048	比較例
5	2.5	2.5	2.5	$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ( $3 \times 10^{-4}$ )	0.043	本発明
21	2.5	3.5	2.07	—	0.050	比較例
22	2.5	3.5	2.07	$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ( $3 \times 10^{-4}$ )	0.045	本発明
23	2.5	1.33	3.0	—	0.048	比較例
24	2.5	1.33	3.0	$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ( $3 \times 10^{-4}$ )	0.043	本発明

【0174】上記乳剤を用いて、実施例1と同様の方法にしたがって熱現像感光材料を作製し、露光、現像して※20

※実施例1と同じ評価を行った。結果を表8に示す。

【表8】

試料	乳剤	沃化銀比率 mol%	カブリ	感度	Dmax	光照射 画像保存性評価	備考
103	3	2.5	0.14	90	3.65	3	比較例
105	5	2.5	0.13	102	3.93	4	本発明
121	21	2.5	0.14	86	3.63	3	比較例
122	22	2.5	0.13	100	3.91	4	本発明
123	23	2.5	0.14	92	3.67	3	比較例
124	24	2.5	0.13	104	3.98	4	本発明

表8から、粒子内部または粒子表面の沃化銀濃度を高めても、一般式(I)で表される六シアノ金属錯体を用い

30

れば高いDmaxを維持したまま高感化し、低カブリで光照射画像保存性が良好な結果が得られた。

【0175】<実施例5>沃化物イオン放出剤を用いて沃化銀を導入したハロゲン化銀粒子を用いて実施例1と同様に熱現像感光材料を調製して評価を行った。

(乳剤31の調製) 実施例1の乳剤1において、溶液Cおよび溶液Dの添加前に沃化物イオン放出剤(11)

(0.23g)の水溶液を添加した後、水酸化ナトリウム水溶液を添加してpHを9.5に上げ、10分間保持し、沃化物イオンを急激に生成せしめた後、pHを5.5に戻したこと以外は、乳剤1と同様にして粒子形成を行なった。

(乳剤32の調製) 実施例1の乳剤1において、溶液Cおよび溶液Dの添加前に沃化物イオン放出剤(58)

(0.48g)の水溶液を添加した後、0.8mol/L濃度の亜硫酸ナトリウム水溶液2.4mlを添加し、水酸化ナトリウム水溶液を添加してpHを9.0に上げ10分間保持し、沃化物イオンを急激に生成せしめた後、pHを5.5に戻したこと以外は、乳剤1と同様にして粒子形成を行なった。

50

(乳剤33の調製) 実施例1の乳剤4において、溶液Cおよび溶液Dの添加前に沃化物イオン放出剤(11)

(0.23g)の水溶液を添加した後、水酸化ナトリウム水溶液を添加してpHを9.5に上げ、10分間保持し、沃化物イオンを急激に生成せしめた後、pHを5.5に戻したこと以外は、乳剤4と同様にして粒子形成を行なった。

(乳剤34の調製) 実施例1の乳剤4において、溶液Cおよび溶液Dの添加前に沃化物イオン放出剤(58)

(0.48g)の水溶液を添加した後、0.8mol/L濃度の亜硫酸ナトリウム水溶液2.4mlを添加し、水酸化ナトリウム水溶液を添加してpHを9.5に上げ、10分間保持し、沃化物イオンを急激に生成せしめた後、pHを5.5に戻したこと以外は、乳剤4と同様にして粒子形成を行なった。

【0176】(乳剤35の調製) 実施例1の乳剤1において、溶液Cおよび溶液Dの添加終了後に沃化物イオン放出剤(11)(0.23g)の水溶液を添加した後、水酸化ナトリウム水溶液を添加してpHを9.5に上げ、10分間保持し、沃化物イオンを急激に生成せしめた後、pHを5.5に戻したこと以外は、乳剤1と同様にして粒子形成を行なった。

(乳剤 36 の調製) 実施例 1 の乳剤 1 において、溶液 C および溶液 D の添加終了後に沃化物イオン放出剤 (58) (0.48 g) の水溶液を添加した後、0.8 mol/L 濃度の亜硫酸ナトリウム水溶液 2.4 ml を添加し、水酸化ナトリウム水溶液を添加して pH を 9.5 に上げ、10 分間保持し、沃化物イオンを急激に生成せしめた後、pH を 5.5 に戻したことを以外は、乳剤 1 と同様に粒子形成を行なった。

(乳剤 37 の調製) 実施例 1 の乳剤 4 において、溶液 C および溶液 D の添加終了後に沃化物イオン放出剤 (11) (0.23 g) の水溶液を添加した後、水酸化ナトリウム水溶液を添加して pH を 9.5 に上げ、10 分間保持し、沃化物イオンを急激に生成せしめた後、pH を 5.5 に戻したことを以外は、乳剤 4 と同様に粒子形

\* 成を行なった。

(乳剤 38 の調製) 実施例 1 の乳剤 4 において、溶液 C および溶液 D の添加終了後に沃化物イオン放出剤 (58) (0.48 g) の水溶液を添加した後、0.8 mol/L 濃度の亜硫酸ナトリウム水溶液 2.4 ml を添加し、水酸化ナトリウム水溶液を添加して pH を 9.5 に上げ、10 分間保持し、沃化物イオンを急激に生成せしめた後、pH を 5.5 に戻したことを以外は、乳剤 4 と同様に粒子形成を行なった。

【0177】作成した乳剤は、いずれも後述するセンシトメトリーにおいて、最適な感度を与えるように化学増感および増感色素の量を調整した。各粒子の詳細を表 9 に示した。

【表 9】

乳剤	沃化銀比率 mol%	沃化物イオン 添加位置	添加剤 (添加量: mol/mol Ag)	沃化物イオン 放出剤	備考
31	0.3	30%	—	化合物 (11)	比較例
32	0.3	30%	—	化合物 (58)	"
33	0.3	30%	$K_4[Fe(CN)_6] (3 \times 10^{-4})$	化合物 (11)	本発明
34	0.3	30%	$K_4[Fe(CN)_6] (3 \times 10^{-4})$	化合物 (58)	"
35	0.3	100%	—	化合物 (11)	比較例
36	0.3	100%	—	化合物 (58)	"
37	0.3	100%	$K_4[Fe(CN)_6] (3 \times 10^{-4})$	化合物 (11)	本発明
38	0.3	100%	$K_4[Fe(CN)_6] (3 \times 10^{-4})$	化合物 (58)	"

【0178】上記乳剤を用いて、実施例 1 と同様の方法にしたがって熱現像感光材料を作製し、露光、現像して※

※実施例 1 と同じ評価を行なった。結果を表 10 に示す。

【表 10】

試料	乳剤	沃化銀比率 mol%	カブリ	感度	Dmax	光照射 画像保存性評価	備考
131	31	0.3	0.14	96	3.63	3	比較例
132	32	0.3	0.14	97	3.63	3	"
133	33	0.3	0.14	101	3.82	4	本発明
134	34	0.3	0.13	102	3.83	4	"
135	35	0.3	0.15	97	3.67	3	比較例
136	36	0.3	0.14	98	3.66	3	"
137	37	0.3	0.14	101	3.85	4	本発明
138	38	0.3	0.13	100	3.84	4	"

表 10 から、沃化物イオン放出剤を用いて沃化銀を導入することは有効であり、低カブリで光照射画像保存性が良好な結果が得られた。

【0179】

【発明の効果】本発明にしたがって、一般式 (I) で表

される六シアノ金属錯体を、該ハロゲン化銀の沃化銀比率が 0.1 ~ 10 mol% のハロゲン化銀乳剤に用いることにより、低カブリで写真性能に優れ、光画像保存性が改善された熱現像感光材料を提供することができる。